THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

M^me M. OXLEY née GABORIT DE MONTJOU Marie-Thérèse

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du frittage du fer ex-carbonyle en phase α et γ par examen des surfaces de rupture au microscope électronique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 janvier 1966 devant la Commission d'examen

MM. LACOMBE Président

TALBOT, CIZERON, CAILLAT } Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

M^me^ M. OXLEY née GABORIT DE MONTJOU Marie-Thérèse

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du frittage du fer ex-carbonyle en phase α et γ par examen des surfaces de rupture au microscope électronique

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. LACOMBE Président

TALBOT, CIZERON, CAILLAT } Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T évolution des êtres organisés
	PREVOST	T chimie organique
	WYART	T Minéralo. & cristallo
	TEISSIER	T zoologie
	MANGENOT	T biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T physique quantique et relativité
	MONNIER	T physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T physique ENS
	CARTAN	T mathématiques ENS
	LAFFITTE	T chimie générale
	N...	T géométrie supérieure
	COULOMB	T physique du globe
Mle	COUSIN	T biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T chimie minérale
	BOCQUET	T zoologie
	KASTLER	T physique ENS
	EPHRUSSI	T génétique
	RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment. (Orsay)
	GAUTHERET	T biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T recherches physiques
	THOMAS A.	T biologie cellulaire
	ARNULF	T optique appliquée
	MORAND	T physique enseignement
	SOLEILLET	T physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T zoologie
	QUENEY	T météo. & dynamique atmos.
	GALLIEN	T embryologie
	EICHORN	T botanique
	DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN
Mle	CAUCHOIS	T chimie physique
MM.	THELLIER	T physique du globe
	L'HERITIER	T biologie générale Orsay
	GRIVET	T radioélectricité Orsay
	PONCIN	T mécanique générale
	DU BREIL	T arith. & théorie des nombres
	QUELET	T chimie organique
	CAGNIARD	T géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T micropaléontologie
	JUNG	T géologie
	TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.
	WIEMANN	T chimie organ. & structu.
	JACQUINOT	T spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T théorie physique
	AMIEL	T chimie générale
	HOCART	T minérall. & cristal.
	J.P. MATHIEU	T physique optique
	COUTEAUX	T cytologie
	MAY	T zoologie
	CHOQUET	T théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T biologie végétale marine
	GUINIER	T physique des solides (Orsay)
	JOST	T physiologie comparée
	FORTET	T calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul dif. & Intégral
	CHOUARD	T physiologie végétale
	MALAVARD	T aviation (technique aéron.)
	NORMANT	T synthèse organique
	BENARD	T chimie minérale
	BUVAT	T botanique ENS
	DUGUE	T statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végé. appli.
	MARECHAL	T Optique théo. & appli.
	KIRRMANN	T théories chimiques
	CHADEFAUD	T botanique
Mle	LE BRETON	T Physio de la nutrition
MM.	LELONG	T appli de l'ana à la géom.
	DEVILLERS	T anatomie & histo. compa.
	EHRESMANN	T topologie algébrique
	FRANCON	T physique SPCN
	GLANGEAUD	T géogra. phys. géol.
	DODEMENT	T mathématiques MGR
	PISOT	T technique math. de la physi.
	ROCH	T géologie
	SCHATZMANN	T astrophysique
	TERMIER	T géologie générale
	ZAMANSKY	T mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T génétique Orsay
	ROUTHIER	T géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T physique théorique
MM.	DIXMIER	T mathématiques MPC
	SOUCHAY	T chimie générale
	AIGRAIN	T électrotechn. géné.
	BRUSSET	T chimie systématique
M.	LEVY	T physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T chimie biologique
Mme	HUREL.PY	T biologie végétale PCB
MM.	PANNETIER	T chimie générale
	BRUN	T mécanique des fluides I
	LEDERER	T chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T mathématiques (agréga)
Mme	LELONG	T math. II ENS
M.	BELLAIR	T géologie SPCN
MM.	COTTE	T physique électricité
	DUBOIS J.E.	T chimie organique
	LAMOTTE	T zoologie ENS
	MICHEL A.	T chimie minérale Orsay
	OLMER	T énergétique générale
	ROUAULT	T électricité (Orsay)
	GAUTHIER	T mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T chimie physique
	BROSSEL	T physique atomique
	BUSER	T physiologie comparée
	CAMUS	T physio. végé.
	CASTAING	T Physique II thermo. (Orsay)
	CURIEN	T minéralo. & cristal.
	MOYSE	T physio. végé. (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T évolution des êtres organisés
MM.	POSSOMPES	T zoologie
	PULLMANN	T chimie quantique
	TEILLAC	T physique nuc. et radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T bio. physico. chim. (Orsay)
	VILLE	T économétrie
	WILLEMART	T chimie PCB
	DODE	T chimie (Orsay)
	FREYMANN	T recherches physiques
	GUINOCHET	T biolo. végé. SPCN (Orsay)
	ROLLET	T chimie minérale
Mle	JOSIEN	T chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T électronique Orsay
	CHAPELLE	T physique I (Orsay)
	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)
	DENY	T mathé. géné. (Orsay)
	GERMAIN	T mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T géologie
	ALLARD	T chimie physique
	BERTHELOT	T physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T psycho. physio.
MM.	FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)
	JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay
	MAGAT	T physico-chimie des radio-éléments
Mle	QUINTIN	T électrochimie
MM.	MONOD	T chimie du métabolisme
	BENOIT	T physio. animale Orsay
	DE POSSEL	T analyse numérique
	CHARLOT	T chimie analytique
	LEMEE	T écologie végétale Orsay
	GUERIN	T chimie MPC Orsay
	CHATELET	T chimie PCB
	JEAN	T physio. nucléaire Orsay
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T zoologie Orsay
	BERTEIN	T électronique Orsay
	BOUISSIERES	T radiochimie
Mme	COUTURE	T thermo. et méca. physique
MM.	ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T biologie animale PCB
	SCHNELL	botanique tropicale
	STLKOWSKI	T physiologie végétale
	ACHER	T chimie biologique
	BAUDOIN	T biologie animale PCB
	BEAUMONT	biologie animale SPCN
	BLAMONT	géophysique ionosphère
	BOUREAU	T botanique
	CURIE D.	physique MGP
	DURAND DELGA	T géologie
	FREON	T chimie organique Orsay
	HELLER	T physiologie végétale
	TORTRAT	T calcul des probabilités
	CAILLEUX	T géologie SPCN
	MAGNAN	physique électricité
	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo. & à la phy. nucléaire
Mle	FOURCROY	biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et méca. céleste
Mle	VEIL	T physiologie générale
MM.	LWOFF	T micobiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & experimentale
	LACOMBE	T métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T mécanique générale
	LESIEUR	T math. I (Orsay)
	MAZET	T méca. géné. (Orsay)
	CAIRE	géogra. physique et géo dynami
	COMOLET	méca. des fluides
	CORABOEUF	T physio. animale (Orsay)
	DELLOUE	T physique de l'exosphère
	GORENFLOT	botanique II (Orsay)
	HOUILLON	biologie animale PCB
	JULLIEN J.	chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T technique mathé. de la phys. Ors.
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T botanique II (Orsay)
MM.	BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T botanique (Orsay)
	KAHANE	T mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T math ENS féminines
	KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)
	THIRY	T méca. céleste
	ABELES	physique SPCN
	AMAT	T physique PCB
	AUBOIN	T géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
MM.	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T math. MPC
	BRUNN	T géologie historique Orsay
	CHABBAL	T physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T math. propé.
	D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)
	FURON	T géologie SPCN
Mme	GANS	T génétique
MM.	GENEVES	biologie végétale PCB
	GUILBERT	physique CUS Orléans
	HUPE	T pétrographie
	HOLLANDE	T biolo. géné.
	LIONS	T analyse numérique
	MAITTE	T chimie PCB
	MEYER	physique propé.
	NICOLAS	géologie appliquée
	PANIGEL	biologie générale
	RAVIER	pétrographie
	ROSEAU	T méca. théorique des fluides
	ROUBINE	électronique
	SILBER	T chimie PCB
	UEBERSFELD	T électronique
	YVON	T théories physiques
	HERVE	T mathématiques
	NERON	T math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T astrophysique
MM.	BALKANSKY	physique MPC
	LE CORRE	T électricité
	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	physique théorique (Orsay) des hautes énergies
	LEHMANN	T phys. exp. des hautes énergies
	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	biologie animale PCB
	BARRAUD	physiolo. cellulaire
	LIORET	physiologie végé. Orsay
	DARS	géologie structurale & géolo. appli.
	CAMEFORT	T botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T mécanique industrielle
	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
	ARNOUS	T physique théorique
	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T math. propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	physique Exp. des Hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T mécanique théorique
	ROSCH	T astronomie
	GUY	T physique expérimentale
	LAZARD	math MPC
	MOREL Pierre	physique MPC
	ARSAC	programmation
	LEFEBVRE	chimie MPC
	CHAPEVILLE	biochimie
	BENOIT	physique CPEM
	RIO	chimie CPEM
	JAUZEIN	géologie ENS
	PREVOST Georges	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	chimie CPEM
Mle	FICINI	chimie CPEM
MM.	LEQUEUX	astronomie
	COHEN	physique MPC
	TAVERNIER	physique CPEM
Mme	ROIZEN	physique CPEM
MM.	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	physiologie
Mme	PETIT	BA CPEM
MM.	BROUSSE	géologie orsay
	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
	LEBERRE	zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	microbiologie (Orsay)
	de GENNES	physique des solides (Orsay)
	RIOU	physique nucléé. exp. Orsay
	CLAUSER	chimie biolo. Orsay
	CHEVALIER	physio. animale Orsay
	JANCOVICI	physique atomique Orsay
	FALK-VAIRANT	physique nucléaire Orsay
	FETIZON	chimie propé. Orsay
	CERF	mathématiques Orsay
	LURCAT	physique
	RIGAUDY	chimie S.P.C.N.
	SIGWALT	chimie S.P.C.N.
	FOURNET	électricité générale
	COLLONGUES	chimie C.P.E.N.
	DUBERT	biochimie
	LAVOREL	biologie physico-chimique
	MOREL F.	physiologie comparée
	TALBOT	génétique chimique
Mme	NOUGAREDE	botanique
MM.	FRANCOIS	zoologie
	IVANOFF	océanographie physique
	CADIOT	chimie organique
	BARUCH	physique propédeutique
	NOZIERES	physique générale
	BOK	physique propédeutique
	SLONIMSKI	génétique

le secrétaire général

R. POULAIN

PRÉFACE

Le travail que Madame M. T. OXLEY a effectué dans le cadre de sa thèse s'inscrit dans le contexte général d'une recherche entreprise dès 1952 au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, sous la direction du Professeur P. LACOMBE.

Le thème général que se proposait cette recherche était de préciser sur un plan fondamental les mécanismes intervenant dans le frittage des poudres métalliques. C'était là un but ambitieux si l'on songe à la complexité des phénomènes mis en jeu, en comparaison des moyens modestes alors disponibles au Centre de Recherches, et compte tenu du développement très restreint, à l'époque, de la métallurgie des poudres dans notre pays. Cependant, grâce à une action persévérante et au soutient d'organismes scientifiques comme le Commissariat à Energie Atomique, les résultats se sont accumulés et notre connaissance des processus de frittage s'est développée de façon substantielle au fil des années.

C'est ainsi qu'après s'être limitées au cas apparemment si simple du frittage du fer pur, les recherches se sont étendues à l'étude du frittage des poudres d'uranium d'origine calciothermique, à celle du frittage-extrusion de ces mêmes poudres d'uranium, à l'étude du frittage en système polyphasé sur des mélanges de poudres de nature différente, impliquant la formation de composés définis, l'intervention de phénomènes du type Smigelskas-Kirkendall... Le proche avenir verra de nouveaux chercheurs se consacrer aux problèmes particuliers que posent par exemple le frittage en phase liquide, les matériaux composites à phase dispersée, les cermets ...

Cependant, un vieil axiome plein de sagesse précise que tout travail n'est pas une fin en soi et n'a de valeur que dans la mesure où il ouvre la voie à de futurs travaux susceptibles de parfaire et d'élargir l'oeuvre initiale. C'est ainsi que Madame OXLEY s'est vu proposer comme thème de recherches l'étude approfondie de certains phénomènes mis en évidence ou pressentis pendant les premières expériences concernant le frittage des poudres de fer. Il était en effet apparu antérieurement que, par exemple, les joints de grain des matériaux frittés pouvaient jouer un rôle primordial à certains stades de l'élimination de la porosité résiduelle, que les transformations allotropiques éventuelles pouvaient de même influer de façon substantielle sur l'évolution du frittage, que l'atmosphère de traitement exercait une action des plus notables... Il va sans dire que certains de ces paramètres avaient déjà pu faire l'objet de travaux antérieurs de la part d'autres auteurs, mais sous un angle généralement descriptif et sans réelle tentative d'interprétation physique des faits.

L'idée de base qui a guidé les travaux de Madame OXLEY a été la fragilité associée à la présence des pores au sein des matériaux frittés. Ceci entrainait logiquement que la propagation de la rupture dans de tels échantillons devait être étroitement liée au nombre, à la taille et à la répartition de ces pores. L'examen au microscope électronique des surfaces de rupture de tels frittés, par la technique des répliques, devait donc permettre d'observer les surfaces internes des pores sans qu'aucune contamination ou déformation perturbatrice, postérieure au frittage proprement dit, ne puisse altérer les phénomènes à considérer. Cette technique microfractographique présentait donc à priori l'avantage de pouvoir étudier l'interaction possible des gaz occlus dans les pores, avec les surfaces internes de ces derniers. Par ailleurs, pour tirer au mieux parti de la fragilité de ces frittés, les ruptures devaient être déclanchées à très basse température ; il est bien connu que dans de telles conditions, la propagation de la rupture peut être, suivant le cas, de type intercristallin ou transgranulaire. En particulier, dans le premier type de rupture, il était donc possible d'observer également les surfaces des joints de grain des matériaux frittés, et de se rendre compte ainsi de leur état, par comparaison avec les surfaces des joints des matériaux massifs

de même nature. Enfin, en soumettant les échantillons à des traitements thermiques appropriés incluant entre autres le franchissement de points de transformation allotropique, il devenait également possible d'appliquer la méthode à une grande diversité d'états structuraux.

Madame OXLEY a d'abord eu le mérite de maîtriser parfaitement cette délicate technique d'examen des surfaces de rupture des matériaux frittés. Cela lui a permis ensuite d'étudier de façon approfondie les différents facteurs et paramètres considérés dans les hypothèses qui étaient à l'origine de son travail de Thèse, en particulier l'influence très importante de quantités même minimes d'oxygène dans l'atmosphère de frittage. Chemin faisant elle a pu mettre en évidence certains phénomènes dont l'existence n'avait pas été supputée précédemment, en particulier en ce qui concerne le frittage dans le domaine γ. Les résultats observés suggèrent à leur tour de nouvelles possibilités d'étude qu'il conviendra d'explorer dans le futur.

En conclusion, Madame OXLEY a apporté une contribution fort intéressante à la connaissance des processus développés au cours du frittage des poudres métalliques, en montrant les possibilités multiples qu'offre la méthode microfractographique, comparativement à d'autres méthodes physiques, considérées jusqu'alors comme plus traditionnelles. Cette méthode peut dorénavant être avantageusement utilisée de façon systématique et non plus occasionnelle et purement indicative, comme c'était le cas antérieurement. C'est en effet dans la mesure où un patient travail révèle et précise de façon indubitable la nature et l'importance de phénomènes d'importance très générale, par une méthode physique donnée, que cette dernière cesse d'être un exercice spéculatif et superficiel, si brillant qu'il puisse paraître à première vue.

G. CIZERON

Maître de Conférence à l'INSTN
Maître-Assistant à la Faculté
des Sciences d'ORSAY

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INTRODUCTION

1-1 Le frittage des métaux a fait l'objet de nombreuses études antérieures qui ont abouti à une connaissance déjà avancée des phénomènes qui le régissent.

Les travaux expérimentaux à l'aide de modèles simples ont permis de mettre en évidence les principaux mécanismes mis en jeu. Cependant, il apparut nécessaire d'étudier l'évolution d'agglomérés de poudre. C'est dans cette optique qu'une étude systématique du frittage du fer a été entreprise au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines, il y a quelques années, dont nous rappellerons brièvement les résultats essentiels.

2-1 Cizeron (1) étudia au dilatomètre le retrait d'agglomérés de poudre de fer, en fonction du temps et de la température de frittage, dans le domaine de température α et le bas du domaine γ.

Le fait le plus important mis alors en évidence par l'étude de la cinétique du frittage était le rôle essentiel joué par les mécanismes d'autodiffusion en volume et aux joints de grains. Les chaleurs d'activation relatives au retrait étaient en effet comparables aux chaleurs d'activation d'autodiffusion en volume ou aux joints de grains mesurées par la méthode des radiotraceurs (2) (3) (4). Cependant, on pouvait se demander s'il était valable de comparer les phénomènes d'autodiffusion en volume et aux joints de grains dans le fer fritté et le fer massif. Les mesures des coefficients d'autodiffusion entreprises par Guiraldenq et Aucouturier (5) ont permis de répondre à cette question. En effet, on note d'après leurs courbes :

1/ Pour les coefficients d'autodiffusion en volume :

- en phase α, les différences entre métal massif et fritté sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales,

- en phase γ, les coefficients dans le métal fritté sont supérieurs d'un facteur 2,5 à 2,7 à ceux du matériau massif mais les droites $D_v = f(1/T)$ sont sensiblement parallèles.

2/ Pour l'autodiffusion aux joints de grains, le produit $Dj\delta$ est plus grand dans le matériau fritté que dans le massif. De plus, on observe une diffusion intergranulaire dans le fritté à des températures où elle n'est plus décelable dans le métal massif.

Cette étude suggérait en particulier, d'une part, que les joints du fritté sont plus perturbés, d'autre part, que l'augmentation des coefficients d'autodiffusion dans le haut du domaine γ permet de prévoir une accélération élevée du frittage aux températures correspondantes.

2-2 Si l'on considère maintenant le frittage isotherme du fer dans le domaine α, la dilatométrie a montré que l'on pouvait décomposer en stades successifs la cinétique de retrait au cours d'un même traitement thermique. Par ailleurs il a été possible par examen micrographique de relier le passage du premier au second stade du frittage à un changement de la position relative des pores et des joints. De plus, l'étude cinétique du frittage en condition isotherme a révélé l'importance de l'influence de l'atmosphère de traitement utilisée. En effet, le frittage est plus rapide sous hydrogène que sous vide. Cizeron (1), parmi les hypothèses avancées pour expliquer le ralentissement du frittage sous vide, a avancé le rôle de "barrières" que sont les films d'oxyde superficiels sur les granules de départ.

2-3 Enfin, en dernier lieu, le frittage dans le bas du domaine γ est très ralenti. Ce phénomène est expliqué par la valeur faible des coefficients d'autodiffusion en volume et le grossissement des grains γ au passage du point de transition $\alpha \longrightarrow \gamma$.

3-1 L'ensemble de ces résultats nous a montré l'intérêt de revoir ces problèmes à l'aide d'une technique supplémentaire. Notre choix s'est porté sur l'étude microfractographique.

On pouvait en effet penser que la position relative des pores et des joints peut avoir des conséquences sur le mode de rupture à basse température. De plus, l'étude au microscope électronique des surfaces de fracture peut permettre d'observer selon le cas les plans des joints ou les surfaces internes des pores. Il semble de même interessant de voir si les échantillons frittés dans le domaine γ se conduisent comme ceux frittés dans le domaine α du point de vue de la fragilité alors que les cinétiques de frittage sont très différentes.

Les résultats seront présentés dans les chapitres suivants :

- Chapitre I : Rappel des connaissances fondamentales sur le frittage.
- Chapitre II : Techniques expérimentales utilisées.
- Chapitre III : Etude par microfractographie du frittage du fer dans le domaine α. Rôle de l'atmosphère sur l'évolution des agglomérés par recuit sous :
  a) Vide secondaire
  b) Hydrogène électrolytique
  c) Hydrogène de haute pureté.
- Chapitre IV : Etude par microfractographie de l'influence du passage du point $\alpha \longrightarrow \gamma$ sur la cinétique du frittage et l'évolution structurale du fer fritté dans deux domaines de température :
  a) entre 910 et 1250° C
     - Frittage direct en γ
     - Frittage en γ après un prétraitement en α
     - Frittage en γ suivi d'un frittage en α
  b) au-dessus de 1250° C.

Chapitre V : Interprétation des résultats et conclusion.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris sous la direction de M. LACOMBE, Professeur de Métallurgie à l'Ecole des Mines, à la Faculté des Sciences d'Orsay et à l'INSTN, Directeur du Centre de Recherches, Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné et la direction qu'il a donnée à mes recherches.

Je tiens à exprimer à Monsieur CIZERON, Maitre Assistant à la Faculté d'Orsay, Adjoint au Directeur de Recherches, ma profonde gratitude pour les conseils judicieux qu'il a su me prodiguer tout au long de mes recherches, et je voudrais souligner la part importante qui lui revient dans l'interprétation de mes résultats.

J'exprime ma respectueuse gratitude à M. SALESSE, Chef du Département de Métallurgie et à M. CAILLAT, Adjoint au Chef du Département de Métallurgie, Chef du Service de Chimie des Solides qui m'ont autorisée à entreprendre ces recherches.

J'adresse mes remerciements à MM. TALBOT, LACOMBE et CIZERON qui m'ont fait l'honneur de présider et constituer le Jury de thèse. Je remercie M. CAILLAT d'avoir bien voulu m'honorer en acceptant de participer aux délibérations de Jury.

Je suis heureuse de remercier M. WYON qui m'a si utilement conseillée pour l'utilisation du microscope électronique.

J'exprime enfin mes remerciements à Mme JEAN - LOUIS qui m'a aimablement aidée en maintes occasions.

CHAPITRE PREMIER

RAPPEL DES CONNAISSANCES FONDAMENTALES SUR LE FRITTAGE

I-1 DEFINITION

On entend par frittage tous les phénomènes et transformations physiques qui interviennent si l'on chauffe un aggloméré de poudre pendant un certain temps à une température inférieure à sa température de fusion (en principe la température de Tamman) (7), et dans des conditions opératoires choisies à priori. Le processus est irréversible, avec diminution d'énergie libre. On obtient ainsi un objet plus ou moins poreux avec des propriétés mécaniques d'autant plus proches de celles du métal mis en oeuvre par les procédés classiques que la porosité est plus faible.

I-2 ETUDES DU MECANISME DU FRITTAGE

Les premiers travaux sur le frittage ont été principalement d'ordre technique ou industriel. On a suivi l'évolution de différentes propriétés physiques des produits obtenus à partir d'un certain volume de poudre : densité, résistance à la rupture, conductibilité électrique ou thermique, propriétés en général, fonction de la porosité résiduelle.

Les principaux facteurs opératoires qui influent sur ces propriétés sont le mode d'élaboration de la poudre de départ, la compression de la poudre, une recompression éventuelle en cours d'opération, le temps, l'atmosphère et la température d'opération.

C'est l'observation au microscope optique de l'évolution de la porosité (1) (8) (9) (10) qui a permis de distinguer trois stades au cours du frittage :

1/ La soudure des particules de poudre avec ou sans joint dans le pont de jonction. Les cavités entre les particules s'isolent et constituent la base de la porosité.

2/ Le grossissement des grains et l'élimination progressive de la porosité qui est d'abord localisée sur les joints puis répartie dans les grains. Le produit fritté a alors atteint 96 à 98 % de la densité théorique.

3/ L'élimination totale de la porosité.

Cette division en trois stades a lieu si le frittage est effectué sans compression en cours d'opération, ce qui modifierait l'évolution de la porosité (21).

L'étude des mécanismes entrant en jeu au cours du frittage est complexe et l'on ne tient généralement par compte dans les calculs théoriques de certains paramètres comme l'atmosphère du frittage et son influence sur la tension superficielle des particules, la déformation des particules dans la compression, la montée en température brusque ou progressive. Mais l'utilisation de modèles géométriques simples a permis de faire un grand progrès dans l'interprétation théorique du frittage. C'est ainsi que Geach et Jones (8) en 1949, puis Alexander et Ballufi (9) ont réalisé des enroulements de fil de cuivre autour d'une bobine et à la même époque Kuczynski (10) a observé l'évolution de deux particules sphériques de même diamètre en contact ou d'une sphère sur une plaque.

Ces études, à la fois expérimentales et théoriques sur ces modèles simples ont conduit à préciser la nature des différents stades du frittage.

a) Premier stade

Il y a, au cours du premier stade du frittage, formation de ponts de soudure. Il est possible d'envisager différents mécanismes que l'on classe en deux catégories, pour expliquer le processus de frittage.

1/ Mécanisme d'évaporation et condensation ou mécanisme de diffusion superficielle qui n'entraîne pas de rapprochement des centres des sphères.

2/ Fluage visqueux du type newtonien ou plastique conforme au modèle de Bingham, ou diffusion en volume, mécanismes qui diminuent la distance entre les centres des sphères.

En mesurant l'accroissement du rayon de la surface de contact (pont) des particules en fonction du temps de frittage à une température donnée, on peut établir une équation de la forme

$$\frac{x^n}{a^{n'}} = F(t)$$

(x : rayon de contact a : rayon de la sphère) avec des valeurs caractéristiques des exposants n et n' pour chaque mécanisme (11) (12) (fig. 1).

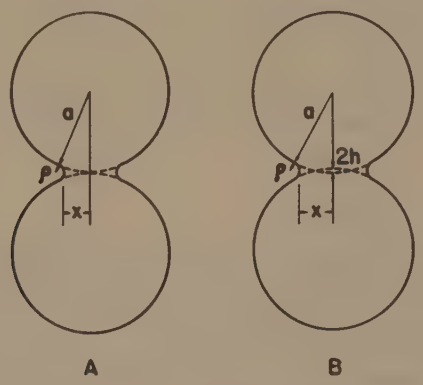


Fig. 1 - Représentation schématique de la surface de contact entre deux sphères partiellement frittées.
A : la distance entre les deux centres est contante

B : la distance entre les deux centres diminue (d'après Kuczynski (11)).

C'est le mécanisme de diffusion en volume ou aux joints de grains qui est le plus important et qui a été vérifié très fréquemment, dans le cas des métaux en particulier.

La tension superficielle accrue sur la surface très courbée au pont conduit à un excès de lacunes sur cette surface d'où l'existence d'un gradient de lacunes entre ces régions et le centre des granules (fig. 1) La croissance du pont est due au fait qu'il s'établit un courant de lacunes dû à l'existence de ce gradient, et que par conséquent il s'établit un flux d'atomes qui diffuse en sens inverse.

L'excès de lacunes devrait être éliminé du système sur la surface avoisinante ou dans le joint de grains s'il y en a un dans le pont. On peut donc dire que le rôle des joints de grains peut déjà être important à ce stade : en voie de formation, ils doivent servir de puisards ou de voies de cheminement pour les lacunes.

Ichinose et Kuczynski (13) ont mis en évidence l'importance de la présence de joints traversant diamétralement les ponts de soudure à l'aide de fil de cuivre torsadé chauffé entre 950 et 1050° C. Selon la mise en oeuvre du fil de cuivre on obtenait un ensemble de cristaux avec des joints rayonnant autour d'un pore central ou un monocristal avec un pore central.

Un traitement thermique ultérieur a permis de conclure que la croissance des ponts est plus rapide lorsqu'ils comportent un joint. De plus, aucun rapprochement des centres des sphères n'a été observé en l'absence de joint. Cependant, le pore dans le monocristal diminue aussi de volume ce qui conduit à penser que les joints de grains ne seraient pas les seuls "puits" de lacunes.

b) Deuxième stade

Trois phénomènes principaux ont lieu au deuxième stade :

- diminution de la porosité
- grossissement du grain
- et probablement le perfectionnement des joints de grains.

Les études dilatométriques de Cizeron (1) en particulier accompagnées d'observations micrographiques, ont permis de distinguer deux étapes principales pour l'évolution de la porosité au cours de ce stade :

Au début, les pores sont localisés principalement sur les joints de grains, puis à la faveur du grossissement du grain, les pores se trouvent en majorité à l'intérieur du grain. Les petits disparaissent souvent au profit des gros (14).

Dans ce cas encore, certains auteurs ont effectué l'étude de l'élimination des pores à partir de modèles simples (pores sphériques ou cylindriques de rayon uniforme) et ont permis de dégager quelques types de mécanismes possibles (11) (15) dont principalement celui de l'autodiffusion dans le cas des métaux purs.

Cependant, différents phénomènes mettent en évidence le rôle important des joints de grains, surtout lorsque la grosseur des grains est faible et donc le périmètre total des joints élevé :

- appauvrissement de la concentration de pores au voisinage des joints (8) (9).
- cinétique de frittage d'autant plus grande que les grains sont plus petits (16).
- obtention d'une densification totale et rapide après addition d'impuretés qui bloquent la migration des joints et empêchent un grossissement du grain (16).
- accélération du frittage après une recompression du produit qui a permis le développement d'un nouveau réseau de joints (21).

c) Troisième stade

Correspondant à l'élimination progressive et totale des derniers pores.

Certains auteurs (17) ont avancé que la présence de joints n'est pas indispensable à l'élimination des pores. Si l'on chauffe un monocristal de cuivre présentant un pore en son centre à une température légèrement inférieure à son point de fusion, le pore diminue de volume. Un état semblable se présente au troisième stade du frittage quand il ne reste que quelques pores isolés au centre des grains. Les joints de grains ne seraient pas les seuls "puits" de lacunes. Il est probable que les dislocations jouent un rôle important. Notons qu'il peut aussi s'établir un gradient de lacunes entre deux pores de diamètres différents au profit du plus gros, ce qui facilite l'élimination des petits pores en priorite.

I-3 ETUDE A PARTIR DES AGGLOMERES DE POUDRE

1-3-1 Rôle des joints

Enfin, il semble désormais admis que l'élimination des pores est principalement régie par un phénomène de diffusion de lacunes vers les joints de grains, décrit à l'origine par Nabarro (18) et Herring (19).

Le rôle des joints semble un fait beaucoup plus grand qu'on ne le supposait primitivement en tant que puisards de lacunes ou voies d'élimination des lacunes par cheminement vers la surface.

C'est pourquoi, il est important de mieux connaître la structure des joints de grains dans les métaux frittés et l'évolution de la porosité en particulier en fonction de la présence et de la morphologie des joints.

Dans cette optique, il est bien certain que l'étude de l'évolution d'agglomérés au cours du frittage permet d'envisager de façon beaucoup plus aisée l'influence des joints de grains dans le mécanisme de l'élimination des pores que ne permettent des modèles simplifiés souvent trop éloignés des produits frittés courants. C'est d'ailleurs cette voie qui a été suivie par différents chercheurs dont nous nous bornerons à rappeler quelques travaux à titre d'exemple et dont les résultats mettent en évidence le rôle important des joints dans l'élimination de la porosité.

Alexander et Ballufi (9) au cours du frittage de poudre de cuivre ont pu constater que l'élimination des pores était arrêtée ou très ralentie quand les grains devenaient assez gros pour que les pores soient éloignés des joints.

Burke (20) a pu observer le même phénomène avec le frittage de poudre d'alumine.

Cizeron (1) a étudié par dilatométrie isotherme sous atmosphère contrôlée ou sous vide, les cinétiques de frittage d'agglomérés de poudre de fer ex-carbonyle. Les courbes expérimentales obtenues ont non seulement permis de distinguer les différents stades du frittage du fer selon la valeur des coefficients obtenus, mais aussi ont permis de calculer l'énergie d'activation du système. Cette énergie est de l'ordre de 36 kcal/mol. dans le haut du domaine α. Cette valeur comparée avec les résultats obtenus par radiotraceurs suggère une diffusion intergranulaire importante dans le haut du domaine α.

De plus la vitesse de retrait tend à devenir de plus en plus faible à mesure que la durée de frittage est prolongée. Ce fait est en particulier vrai pour des températures élevées et est en relation avec le grossissement progressif du grain donc avec une réduction du nombre de contours de grains.

D'autres expériences effectuées au cours de cette étude mettent en évidence le rôle des joints dans l'élimination des lacunes émises par les pores :

Ainsi au cours d'essais de frittage dans le domaine α, on provoque un grossissement brutal du grain et par suite une répartition des pores de préférence au coeur des grains par passage du point A_3. La vitesse moyenne du frittage est alors considérablement réduite aussi bien dans le domaine γ que dans le domaine α si la température est abaissée à nouveau depuis γ jusqu'en α. Notons qu'à l'époque, seul un domaine de température entre 920 et 1000° C a été exploré. Dans ce domaine, l'énergie d'activation calculée d'après la courbe de retrait met en évidence un phénomène d'autodiffusion en volume prépondérant.

Enfin, à un stade avancé du frittage, lorsque le réseau de joints est peu important en raison de la taille moyenne des cristaux, un morcellement des grains par écrouissage a permis une réaccélération temporaire de la vitesse de frittage. Ceci est dû au fait que l'écrouissage a provoqué le contact des pores avec de nouveaux joints ou sous-joints (21).

Un autre résultat interessant a été obtenu par Coble (22) : en ajoutant à la poudre d'alumine, de l'oxyde de magnésium qui bloque le mouvement des joints et donc le grossissement des grains, il a pu obtenir par frittage, de l'alumine de densité presque égale à la densité théorique.

1-3-2 Elimination des lacunes

Si l'on part de l'hypothèse que l'élimination des pores est favorisée préférentiellement par les joints, cela ne préjuge pas de ce que deviennent les lacunes une fois dans le joint. Certains auteurs ont précisément porté leur attention sur ce point. En particulier Eudier (23) a étudié l'évolution de la porosité au cours du frittage du nickel ex-carbonyle. Il a observé que la porosité est éliminée d'abord au coeur des échantillons, ainsi la zone extérieure des compacts est encore très poreuse alors que la densité au centre est déjà voisine de la densité théorique. Ce résultat est expliqué par le fait que des lacunes sont crées à la surface de chaque pore de sorte qu'un flux de lacunes croît de l'intérieur vers l'extérieur du matériau au cours du frittage.

Notons qu'une compression préalable peut causer une croute très dense à la surface du compact et gêner l'évacuation des lacunes (24).

Dans le même ordre d'idées B. François (25) a fritté de l'oxyde d'uranium sous hydrogène dans des conditions telles que la porosité était intergranulaire. On peut voir d'après l'aspect micrographique que la taille des grains de la zone extérieure des compacts est petite et la porosité très grande alors que les grains sont gros et les pores moins nombreux dans leur centre.

Ces expériences seraient en faveur de l'évacuation vers la surface, d'au moins une partie des lacunes par cheminement le long des joints.

1-3-3- Rôle de l'atmosphère de traitement

Nous remarquons d'autre part que les études avec des agglomérés de poudre permettent de mettre en évidence le rôle de l'atmosphère de frittage. Très étudié dans le cas du frittage des oxydes (26) (27), le rôle de l'atmosphère est aussi important dans le cas du frittage des métaux.

Ainsi dans le cas du frittage du fer Cizeron (1), par étude du retrait, a trouvé des valeurs de chaleur d'activation plus élevées sous vide que sous atmosphère d'hydrogène. Il attribue ce fait à la persistance des oxydes à la surface des grains de poudre et à la présence des gaz occlus dans les pores qui n'ont pas, comme l'hydrogène, la possibilité d'être éliminés par diffusion.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

INTRODUCTION

Parmi les techniques expérimentales susceptibles de permettre d'aborder directement l'étude des joints de grains, il en est une qui s'y prête particulièrement et qui n'a pas été développée de façon extensive jusqu'à ce jour ; nous voulons parler de la technique d'observation des surfaces de rupture à l'aide du microscope électronique. On peut en effet par réplique directe au carbone obtenir une empreinte fidèle des surfaces de rupture du métal fritté malgré leur profil très accidenté. On profite alors, pour les observer, non seulement du pouvoir de résolution élevé du microscope électronique mais aussi de sa profondeur de champ. En effet, en raison de la faible ouverture du faisceau d'électrons, la profondeur de champ du microscope électronique est, à grandissement égal, 500 fois plus élevée que celle du microscope optique.

La microfractographie est couramment employée dans les études de fragilité des alliages métalliques compacts comme les aciers par exemple (24), par contre cette technique a été peu utilisée dans le cas des matériaux frittés. On peut citer par exemple l'étude des fractures de pastilles d'oxyde d'uranium (Porneuf) (28) ou de pastilles d'oxyde de béryllium fritté (Frisby et Bisson) (29) :

En fait, l'observation au microscope électronique permet de collecter un grand nombre d'informations:

- D'abord on peut facilement déduire de l'examen des répliques la nature de la fracture : intercristalline ou transcristalline.

- D'autre part, il est possible d'étudier s'il existe une relation entre le type de fracture et l'évolution de la porosité au cours du frittage, cette dernière étant observée parallèlement au microscope optique.

- Par ailleurs, on peut penser raisonnablement, dans le cas de fracture intercristalline, pouvoir observer le faciès des surfaces des joints et éventuellement celui des surfaces internes des pores dans le cas des deux types de fracture.

- Enfin, on pourra étudier dans chaque cas l'importance du rôle joué par les principaux facteurs qui affectent le frittage et en particulier celui joué par la nature et la pureté de l'atmosphère du four de frittage (hydrogène, vide...).

Compte tenu de ces avantages, nous avons appliqué cette technique, conjointement à des méthodes expérimentales plus traditionnelles (micrographie, dilatométrie...) à des frittés de fer. Nous avons choisi le fer qui présente l'avantage de posséder plusieurs variétés allotropiques, dont les variétés α (C.C.) et γ (C.F.C.) ont été étudiées du point de vue des mécanismes d'autodiffusion aux joints et en volume (5) dans le métal massif ou fritté, et dont la cinétique de frittage a été précisée en fonction de la structure α ou γ par des études dilatométriques (1).

II-1 METHODES EXPERIMENTALES

II-1-1 Mise en oeuvre de la poudre

1/ Poudre de départ

La poudre de fer ex-carbonyle employée dans cette étude présente certains avantages :

- granulométrie constante pour une poudre d'origine donnée,

- forme des grains sphérique donc la mieux adaptée à des comparaisons éventuelles avec des modèles simples,

- une grande pureté qui permet d'éliminer autant que possible l'influence des impuretés, notamment en ce qui concerne le déplacement des joints ou les phénomènes de diffusion.

Cette poudre provenait de la "General Analine and film Carbonyl Iron C°". Ses caractéristiques principales étaient :

- taille moyenne des particules 15 μ
- taux d'impuretés Oxygène 0,10 %
  Carbone 0,005 %
  Azote 0,01 %
  Nickel traces

2/ Mise en forme

Les échantillons de départ étaient mis en forme par compression de la poudre dans des matrices "flottantes", sous forme de parallélépipèdes de 20 × 5 × 5 mm de côtés. On sait que la vitesse de retrait d'un fritté est d'autant plus grande que la pression appliquée à la poudre est plus faible (30). Nous avons donc comprimé le fer à 3 tonnes/cm^2, pression convenable pour obtenir des agglomérés dotés d'une certaine cohésion et pouvant être manipulés sans dommage.

3/ Four de frittage

Le four était préchauffé pour permettre de porter les comprimés le plus rapidement possible à la température de frittage. Pour les opérations sous vide poussé (de l'ordre de 10^{-6} mmHg de pression partielle) l'équilibre de température était ainsi atteint après 10 minutes. Dans le cas du frittage dans le domaine α du fer, la température choisie était de 870° C, température assez voisine du point de transformation allotropique $\alpha \longrightarrow \gamma$ du fer (910° C) mais qui laissait en même temps une marge de sécurité, surtout nécessaire dans le cas du frittage sous vide pour lequel, par suite de dégazage de l'échantillon, la température peut varier d'une quinzaine de degrés environ. De même que la montée, la descente de température était opérée de façon accélérée par retrait du four. La température de frittage était contrôlée avec un thermocouple chromel-alumel placé contre l'échantillon.

II-1-2 Atmosphère du frittage - Purification

1/ Selon le cas, les opérations de frittage ont été effectuées sous différentes atmosphères

a) sous vide secondaire :

La pression résiduelle étant de l'ordre de 2 à 5. 10^{-6} Torr.

b) sous hydrogène d'origine électrolytique :

Purifié à la sortie de la cuve avant admission dans le four de frittage. Le circuit de purification comprenait : un four à amiante platinée, un barboteur à acide sulfurique, une colonne de pastilles de potasse et deux colonnes d'anhydride phosphorique. Le point de rosée était alors compris entre -55 et -75° C.

c) sous hydrogène de haute pureté :

Cet hydrogène était obtenu à partir de gaz comprimé (qualité commerciale ou qualité U) et soumis à une purification par passage sur tamis moléculaires de 5 Å immergés dans de l'azote liquide. A cette température, ces tamis qui sont des silico-aluminates de sodium, ont la propriété d'être de très bons adsorbants de l'oxygène, de l'azote et de l'humidité résiduelle, principales impuretés de l'hydrogène. Pratiquement, les tamis disposés dans une colonne en pyrex étaient soumis à un vide primaire, puis portés à -170° C par plongée de la colonne dans l'azote liquide. A la sortie de la colonne contenant le tamis, le gaz était directement admis dans le four. Les tamis étaient régénérés après chaque opération de frittage par chauffage sous vide primaire à 250° C.

2/ Dosage de l'oxygène contenu dans l'hydrogène

L'oxygène a été dosé avant son entrée dans le four par colorimétrie pour les teneurs de l'ordre de 200 ppm (cas de l'hydrogène électrolytique) et par chromatographie gazeuse pour les teneurs de l'ordre de quelques ppm.

a) le dosage colorimétrique était basé sur la méthode de Winkler (31) qui met en jeu l'action de l'oxygène sur l'hydroxyde manganeux selon les réactions :

$$4\ Mn(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ Mn(OH)_3$$

$$2\ Mn(OH)_3 + 2\ I^- + 6H^+ \longrightarrow 2\ Mn^{++} + I_2 + 6H_2O$$

$$O_2 \equiv I_2$$

Tous les dosages ont été effectués avec un "blanc" en parallèle. L'eau utilisée était préalablement désoxygénée par passage à contre-courant avec l'azote de pureté U sur colonne à anneaux de Raschid. Les réactifs étaient fraîchement préparés chaque fois et les plus grandes précautions ont été prises pour éviter tout trace d'air dans l'appareillage de dosage.

Après réaction, l'iode était extrait au benzène et la coloration obtenue comparée avec des étalons,

b) dans le cas de traces, un certain volume d'hydrogène était prélevé dans un flacon étanche et l'oxygène dosé par chromatographie gazeuse (32)*.

II-1-3- Méthode de microfractographie

1/ Fracture

Les échantillons étaient cassés par choc après refroidissement à la température de l'azote liquide. Aucune difficulté particulière n'a été rencontrée en ce qui concerne l'altération des surfaces de rupture : en effet, ces surfaces restaient brillantes durant plusieurs jours, à condition toutefois d'être protégées de l'humidité atmosphérique.

2/ Répliques

Nous avons employé la méthode de réplique directe au carbone en utilisant un évaporateur SOGEV qui permet des projections de carbone par contact de deux crayons sous haute tension et vide poussé. Deux projections sous deux angles différents étaient nécessaires (soit 90° et 30°) pour être sûr de couvrir de carbone toutes les anfractuosités de la surface de fracture et de produire en même temps un effet d'ombrage. L'empreinte de carbone était séparée par immersion dans une solution alcoolique de brome à 10 %, selon un procédé mis au point par Henry et Plateau (33). Après quelque temps dans une telle solution, la dissolution du métal sous-jacent permet un décollement facile de la réplique de carbone. Les films étaient ensuite lavés dans une solution aqueuse d'alcool éthylique RP. L'épaisseur des films de carbone était d'environ 10 Å. Ils étaient ensuite recueillis sur des grilles de 3,2 mm de diamètre (300 meshs).

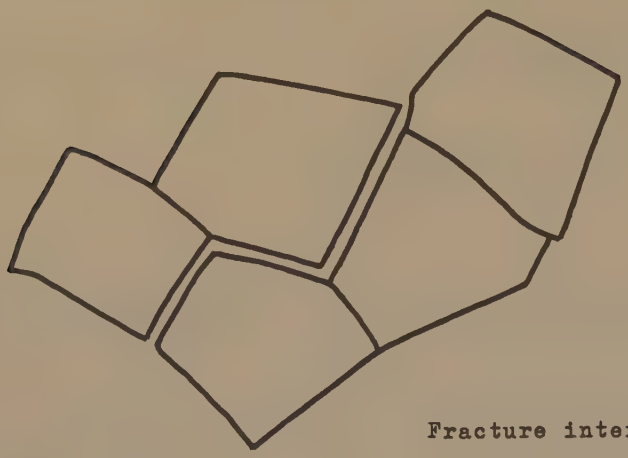
3/ Microscope électronique

Le microscope électronique était un appareil OPL à lentilles magnétiques. Il peut fonctionner sous des tensions de 50, 75, 100 kV. Un vide de l'ordre de 10^{-6} mmHg est maintenu dans l'appareil par un système de pompage. Ce microscope permet un grossissement de l'image de 2500 à 50 000 fois environ, avec un pouvoir de résolution de 15 Å. Il donne donc la possibilité de passer graduellement de l'échelle du microscope optique à une observation plus détaillée des microprofils des surfaces étudiées. De plus, ce microscope est muni d'un dispositif spécial permettant la prise de vues stéréoscopiques des reliefs étudiés, ce qui est particulièrement utile pour l'observation en relief des pores.

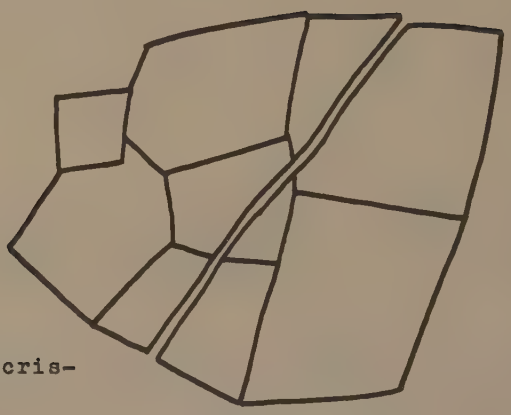
---

* Nous remercions Mme Reiss, MM. Aubeau, Champeix et Ravnik, d'avoir eu l'amabilité d'effectuer pour nous ces dosages délicats dans leur laboratoire.

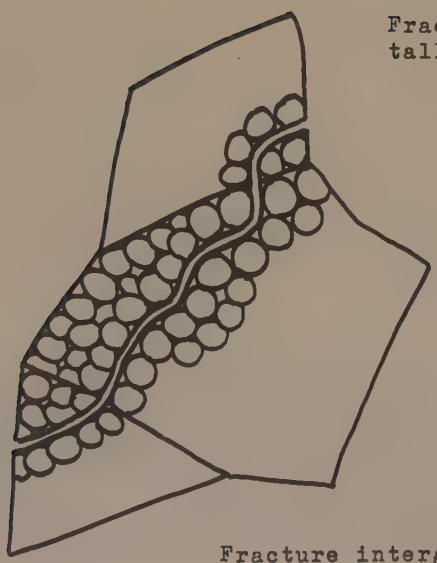
Représentation schématique des différents types de fracture rencontrés au cours de cette étude.



Fracture intercristalline



Fracture transcristalline



Fracture intergranules

II-1-4- Méthodes annexes

Nous ne décrirons pas ici les méthodes annexes utilisées qui sont devenues classiques dans le domaine du frittage. Les principales sont :

- examen micrographique de la structure après polissage et attaque thermique sous H_2(1)
- méthode dilatométrique.

CHAPITRE III

EXAMEN MICROFRACTOGRAPHIQUE DE FER FRITTE EN PHASE α

GENERALITES

Le frittage d'échantillons de fer ex-carbonyle en condition isotherme dans le haut du domaine α et sous différentes atmosphères a été étudié par Cizeron (1) du point de vue cinétique. Un premier résultat est que le retrait est proportionnel à une puissance n du temps, n étant fractionnaire et inférieur à 1, positif dans les premiers stades du frittage et négatif dans le stade ultime. On peut donc considérer deux stades principaux dans le frittage.

D'autre part, on a sensiblement la même chaleur d'activation quel que soit n et le stade du frittage ou l'on se trouve. Il est donc possible que la vitesse du frittage soit influencée par des phénomènes physiques. En particulier les observations micrographiques ont permis de relier le passage du premier au deuxième stade à un changement de la position relative des pores et des joints de grains.

Ces considérations nous ont conduit à suivre les stades successifs du frittage à une même température à l'aide d'observations microfractographiques.

III-1 FRITTAGE EN α SOUS VIDE

Tous les échantillons ont subi le même traitement sous un vide de 2 à 5. 10^{-6} Torr pendant des temps de frittage différents variant entre 4 heures et 48 heures, à la seule température de 870° C. Après traitement thermique ces échantillons ont été immergés dans l'azote liquide puis cassés.

L'examen par réplique des surfaces de rupture nous a permis de distinguer deux cas selon la durée de frittage isotherme :

3-1-1 Les échantillons ayant subi un traitement de courte durée, inférieure à 7 heures, présentent des surfaces de rupture du type intercristallin comme on peut le voir d'après les figures 2 et 3 (a) et (b).

En effet un tel type de rupture a déjà été rencontré et présente un certain nombre de caractères propres qui diffèrent selon l'origine de la fragilité. On observe principalement :

- soit les surfaces apparaissant en majeure partie très lisses et permettant l'observation du profil spéculaire des joints. Quelques précipités peuvent y être rencontrés. Si les grains sont assez petits on peut rencontrer les traces de joints de grains.

- soit les surfaces de joints présentant un aspect "strié". Nous aurons l'occasion de revenir sur l'origine possible des striations. De tels profils ont été déjà rencontrés dans d'autres études, par exemple, dans les plans de joints du nickel par Plateau et al (34).

- soit des surfaces de joints ayant un faciès de rupture ductile à cupules juxtaposées (35).

Dans le cas présent, on observe bien de nombreux cristaux et un certain nombre de pores (fig. 2). A plus fort grossissement, on note en fait que les surfaces des joints ainsi révélées ne sont pas spéculaires mais présentent des microprofils (fig. 3 a et b) d'aspect polygonal assez régulier.

De même si l'on examine la surface interne des pores (fig. 4 a, b), on y note également la présence de microprofils similaires qui contribuent à créer un relief interne très accentué.

X 5. 000

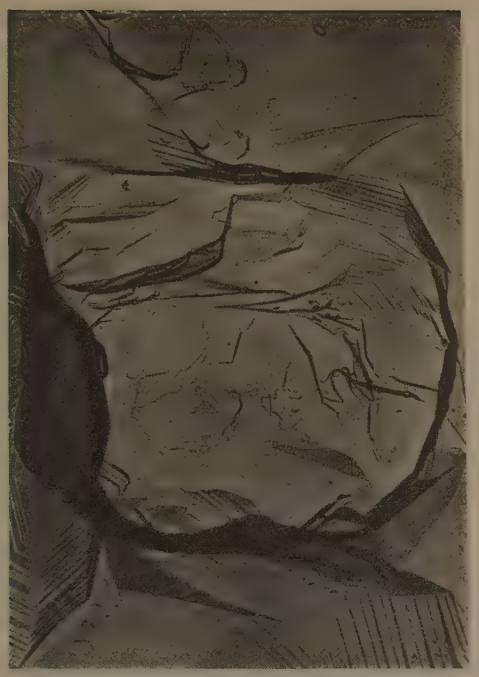
X 7. 500

Fig. 2 - Fracture intercristalline - fer fritté 4 heures sous vide à 870° C.

X 10. 000

X 20. 000

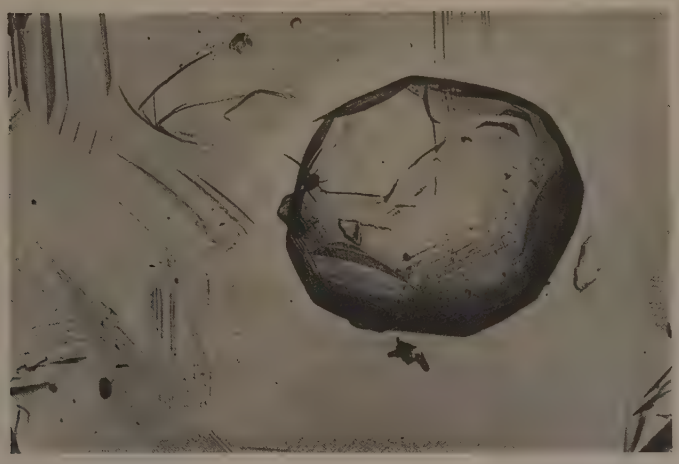
Fig. 3 a et b - Fracture intercristalline fer fritté 4 heures (a) et 5 heures (b) sous vide à 870° C.



X 20. 000

X 20. 000

Fig. 4 a et b - Pore dans un plan de fracture intercristalline - fer fritté 4 heures (a) et 5 heures (b) sous vide à 870° C



X 10. 000

Fig. 5 - Pore dans un plan de fracture intercristalline - fer fritté 5 heures à 870° C sous vide.

Nous avons vérifié que de telles zones correspondent bien à des pores à l'aide de la stéréoscopie. En effet, il suffit pour cela de prendre deux vues de la même plage, en inclinant successivement la réplique de ± 2° de part et d'autre de la position normale à l'axe du faisceau d'électrons. L'examen montre clairement que l'on a affaire à des pores en creux et que les ensembles de lignes géométriques observées, soit dans les surfaces de joints, soit dans les surfaces en creux des pores définissent en fait des gradins étagés. Il arrive aussi fréquemment que les limites des pores ne soient pas toujours parfaitement définies parce que le carbone de la réplique s'affaise au moment du décollement de cette réplique et se replie à l'intérieur d'un pore (fig. 5).

3-1-2- Dès que la durée de traitement dépasse 7 heures à 870° C on se trouve en présence de fractures typiquement transcristallines

En effet de telles ruptures présentent quelques caractéristiques qui permettent de les discerner : elles ne sont pas planes mais possèdent des marches qui observées par répliques au microscope électronique se présentent toujours sous forme de faisceaux de rivières. On peut aussi observer des petites languettes comme nous en verrons des exemples plus loin.

Dans le cas des surfaces observées ici on retrouve bien des rivières mal résolues d'ailleurs à faible échelle (fig. 6 a).

A plus fort grossissement on distingue cette fois clairement des rivières (fig. 6 b) ainsi qu'un certain nombre de pores dans la surface rompue ; d'autre part, dans la surface au sein de ces pores la densité des microprofils a diminué (fig. 7 a), par rapport au frittage de courte durée.

Notons en passant qu'il est très courant de voir les rivières joindre un gros pore et un petit pore ou un pore à un joint de grains voisin (par exemple fig. 7 b).

L'aspect de ces figures permet d'avancer un certain nombre d'hypothèses :

a) - Selon la durée de traitement thermique subi, le fer présente deux modes distincts de rupture : au début du frittage les compacts ont une fragilité intercristalline tandis que les échantillons chauffés plus de sept heures se cassent par clivage. Or si l'on se réfère aux résultats des études dilatométriques rappelées précédemment, on sait que les courtes durées de frittage correspondent à une première cinétique à laquelle est associée une valeur positive de l'exposant n tandis qu'aux durées plus importantes on trouve une deuxième cinétique à laquelle est associée une valeur négative de l'exposant.

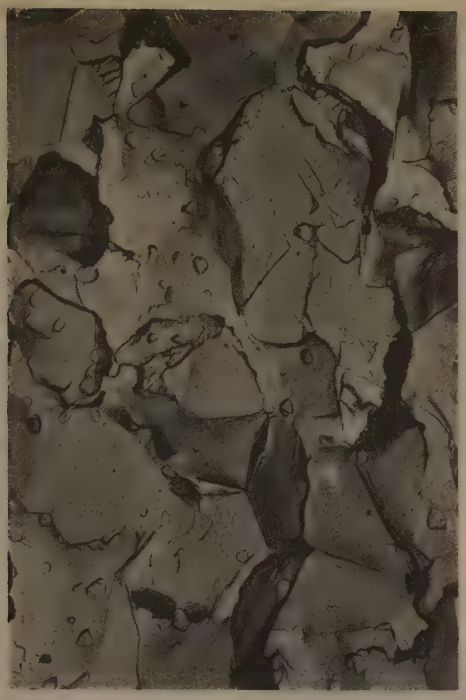
On arrive donc à la conclusion que le changement de mode de rupture correspond sensiblement à la zone de transition entre les deux cinétiques : c'est-à-dire on constate que le faciès de la rupture prend nettement le caractère transcristallin pour une durée de traitement qui dépasse 7 heures, durée de frittage calculée par dilatométrie, correspondant au changement de cinétique.

b) - Par ailleurs, Cizeron (1) avait pu par examen micrographique relier ces étapes successives à un changement de la position relative des pores et des joints de grains. En effet, l'observation des surfaces des échantillons au microscope optique après polissage et attaque révèle une structure à petits grains avec les pores en majorité sur les joints au début du frittage tandis que la porosité est de préférence au coeur des grains dans le deuxième stade. Nous avons retrouvé ce même phénomène avec nos échantillons (fig. 8 et 9).

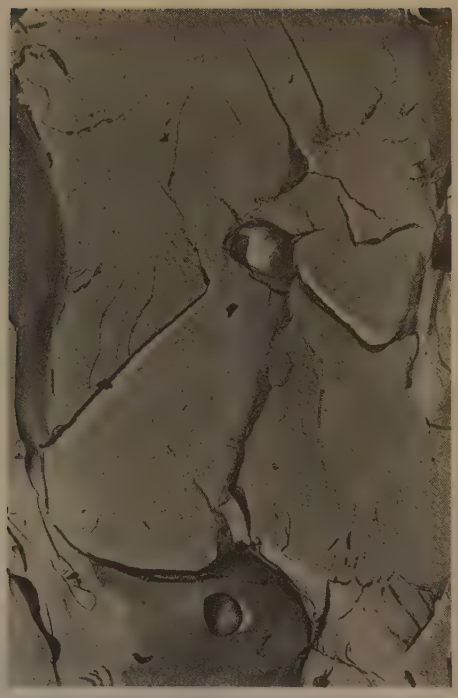
Si l'on considère que les pores sont autant de zones de moindre résistance dans le matériau, leur position aux contours de grains après un traitement relativement court rend le joint très fragile et favorise une rupture à basse température par voie intercristalline ; au contraire, lorsque les pores sont répartis en majorité au sein des cristaux la rupture se propagera de façon transcristalline en cheminant de pore à pore.

c) On peut songer d'autre part à rapprocher les microprofils observés dans les surfaces de joints ainsi que dans les surfaces de pores, des phénomènes décrits antérieurement par Moreau et Bénard (36). En effet, ces auteurs ont montré que l'existence d'oxygène sous pression partielle inférieure à la pression susceptible d'entraîner la formation de germes ou de films d'oxyde continus, conduit au développement de striations sur les surfaces libres, préalablement polies, d'échantillons de fer.

Il semble relativement simple de justifier le développement des stries sur la surface des pores du fait même que ceux-ci ont pris naissance à partir des espaces laissés libres entre les granules lors de la mise en forme et qu'ils contiennent de ce fait des gaz occlus lors de la compression. Par contre, il est plus malaisé de se réprésenter le processus de formation des gradins dans



a X 4.000



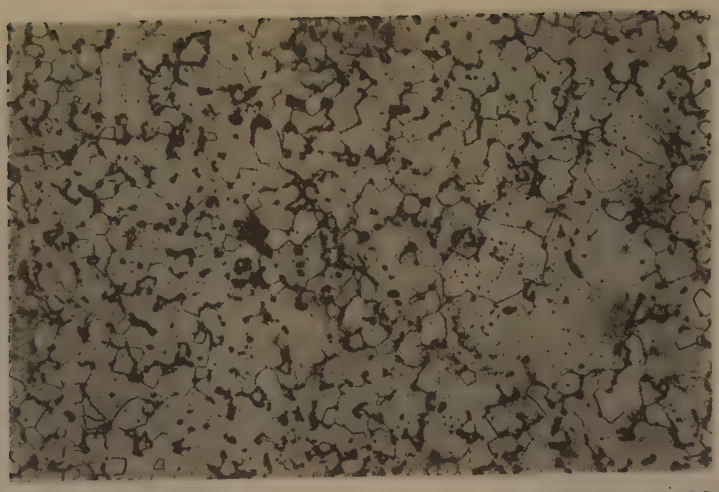
b X 9.000

Fig. 6 a et b - Fracture transcristalline - fer fritté 16 heures à 870° C sous vide. La figure (b) représente une plage de (a) à plus grande échelle.

a X 8.000

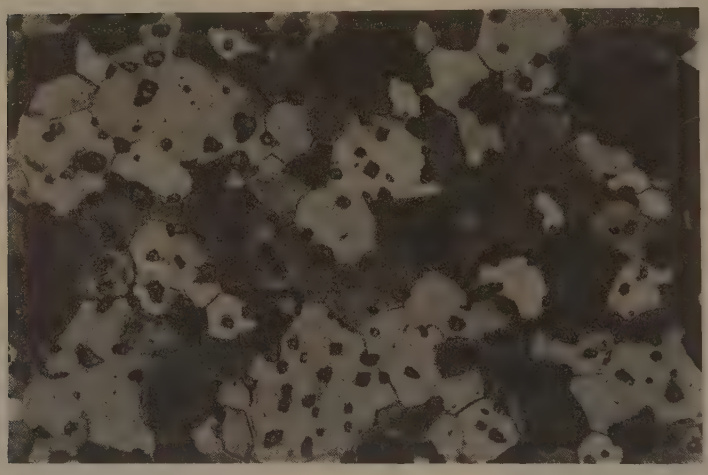
b X 6.000

Fig. 7 a et b - Pores dans le plan de fracture transcristalline - fer fritté 24 heures à 870° C sous vide.



X 300

Fig. 8 - Aspect micrographique-fer fritté 4 heures sous vide à 870° C.



X 300

Fig. 9 - Aspect micrographique - fer fritté 24 heures sous vide à 870° C.

les plans de joints. Bien entendu, il est vraisemblable que les joints peuvent servir de voie préférentielle pour le cheminement des atomes provenant soit des poches gazeuses occlues dans le matériau, soit de l'atmosphère externe de l'échantillon.

Pour ce qui est de la formation des motifs striés eux-mêmes, notons aussi que Hondros et Moore (37) ont étudié leur apparition sur l'argent et l'ont attribuée à un phénomène d'évaporation plutôt qu'à un effet de l'oxygène. Berghezan (38) a aussi mentionné des stries dans les plans de joints mais décrites comme causées par l'arrivée des dislocations à la surface du joint, la taille des stries serait alors de l'ordre de grandeur du vecteur de Burgers, donc infiniment plus faible que celles que nous avons pu mesurer dans le fer fritté et qui peuvent atteindre 0,5 μ.

L'intérêt du rôle de l'atmosphère du frittage nous a poussé en premier lieu à considérer l'influence probable de la présence d'oxygène et de retenir cette hypothèse à priori, et nous reviendrons ultérieurement sur l'origine des motifs striés.

Les aspects microfractographiques que nous avons décrits ci-dessus suggèrent un phénomène similaire d'oxydation mais localisé dans les joints des frittés de fer et sur les surfaces internes des pores.

On peut évidemment se demander quelle est l'origine de l'oxygène susceptible de contribuer à la formation de ces striations. A priori, on peut prévoir trois origines distinctes :

- insertion de l'air dans la poudre ou à la surface des granulés
- occlusion de l'air entre les particules lors de la compression
- présence de l'oxygène dans l'atmosphère de traitement.

De toute façon, si cette hypothèse du rôle de l'oxygène est valable, la densité de stries dans les joints ou dans les pores doit varier avec la teneur en cet élément en particulier dans l'atmosphère de frittage, (les examens ont été limités à l'étude de ce seul paramètre puisque nous n'avons utilisé qu'une seule nature de poudre de fer). C'est l'une des raisons qui nous a conduit à étudier le frittage du fer sous atmosphère d'hydrogène avec différentes teneurs d'oxygène.

d) - Si les pores situés dans les plans de joints (observés dans les cas de fractures intercristallines) ont une surface interne abondamment striée, par contre pour des fractures transcristallines correspondant à des longues durées de frittage, on remarque encore quelques pores dans la surface de rupture au sein desquels la densité de striations a nettement diminué. Ce fait semble indiquer que, sous vide, il pourrait se produire une certaine désorption des gaz occlus au début du frittage avec abaissement de la proportion d'oxygène, ce qui favorise la disparition des stries.

3-2 FRITTAGE EN α SOUS ATMOSPHERE D'HYDROGENE

Raisons du choix de l'hydrogène

En tenant compte du rôle possible de l'oxygène dans la formation des stries, l'hydrogène a été choisi principalement pour son rôle réducteur qui permettra probablement d'éliminer en grande partie cet oxygène occlus entre les particules lors de la compression des échantillons. On sait en effet que l'hydrogène diffuse très facilement dans le fer. L'élimination de l'oxygène ne sera peut-être pas complète parce que l'hydrogène lui-même peut en contenir et d'autre part il peut y avoir à la température de frittage considérée, une certaine teneur en vapeur d'eau qui ne diffusera peut-être pas dans les joints.

Nous avons commencé par utiliser de l'hydrogène purifié de façon traditionnelle.

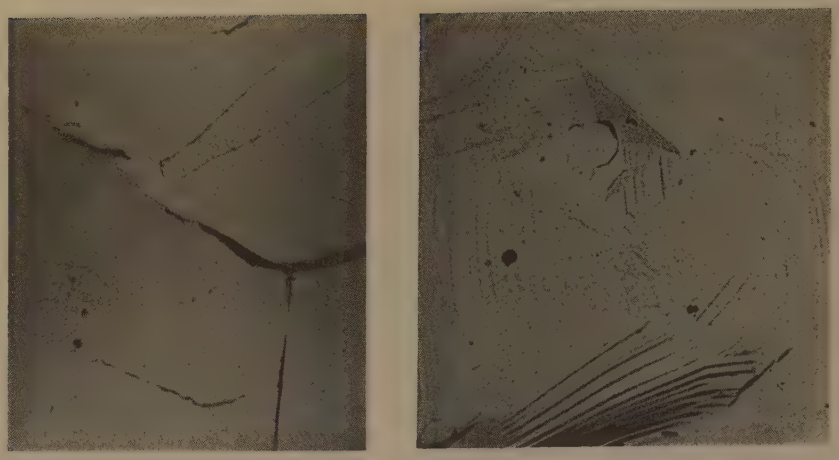
3-2-1 Frittage sous hydrogène de pureté moyenne

Nous rappellerons d'abord que cet hydrogène avait une origine électrolytique. Après purification et analyse par la méthode colorimétrique, les teneurs en oxygène résiduel variaient entre 200 et 300 ppm. Des échantillons de poudre de fer ex-carbonyle, toujours comprimés à 3 tonnes/cm², ont été frittés à 870° C pendant des durées variant entre trois heures et 120 heures.

D'une façon générale, comme dans le cas du frittage sous vide, on observe encore un changement du type de fracture à partir d'un certain temps de frittage mais l'examen des microfractographies de ces échantillons permet par ailleurs de noter un certain nombre de faits nouveaux :

a) les premiers cas de fracture transcristalline apparaissent pour des temps de frittage plus courts que dans le cas du frittage sous vide. A partir d'une durée de frittage de 6 heures, on rencontre fréquemment un faciès de fracture transcristalline comme le montre la figure 10 : sur la même plage on a pu observer les 2 types de fracture trans et intercristalline. La transition d'un type de fracture à un autre a donc lieu plus tôt que dans le cas du frittage sous vide. Ce qui confirme la relation entre ces observations microfractographiques et les études dilatométriques antérieures effectuées (1) elles-mêmes sous hydrogène de pureté similaire : les courbes de retrait isotherme avaient mis en évidence une cinétique plus rapide sous hydrogène que sous vide. Nous avons retrouvé le même écart de temps dans nos essais.

b) Avec le type d'atmosphère utilisé dans ces essais, on observe encore une relation entre le type de fracture et l'aspect micrographique des échantillons frittés : petits grains et porosité de préférence sur les joints (fig. 11) dans le cas de rupture intercristalline (fig. 12), gros grains et porosité en majorité interne (fig. 13) dans le cas de rupture transcristalline (fig. 14).



a b X 10. 000

Fig. 10 - Fracture transcristalline (a) et interscristalline (b). Même échantillon de fer fritté 6 heures à 870° C sous H_2 électrolytique.

c) En outre, l'examen des surfaces de rupture révèle toujours l'existence de striations sur les surfaces de joints et dans les pores. Mais la géométrie de ces stries est très différente de celle rencontrée dans le cas du frittage sous vide. On peut voir sur la figure 15 que les stries sont moins anguleuses et plus arrondies et de moindre hauteur en comparant aussi à cet effet les figures précédentes et celles relatives à une fracture intercristalline d'un échantillon fritté sous vide. On peut voir par ailleurs sur la figure 16 le faciès interne d'un pore d'un échantillon de fer fritté 19 heures à 870° C qui a présenté un type de fracture transcristalline : la surface de ce pore est toujours striée.

Le fait de fritter en atmosphère d'hydrogène, au lieu du vide, exerce donc une influence sur la densité des striations (54). Cette dernière est plus faible pour divers motifs possibles :

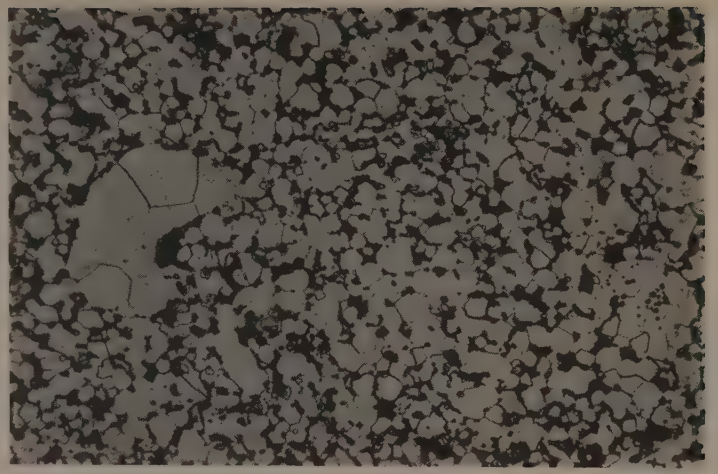
- d'une part l'hydrogène chasse l'air occlus entre les particules au début du frittage, ce qui atténue déjà l'effet oxydant de l'air emprisonné au cours de la compression de la poudre.

- d'autre part la pression partielle de l'oxygène résiduel contenu dans l'hydrogène utilisé est plus basse

- parallèlement, l'effet réducteur de l'hydrogène peut s'exercer tout au long du traitement. Cependant le produit de la réduction est nécessairement de la vapeur d'eau qui peut contribuer de son côté à former des striations (40).

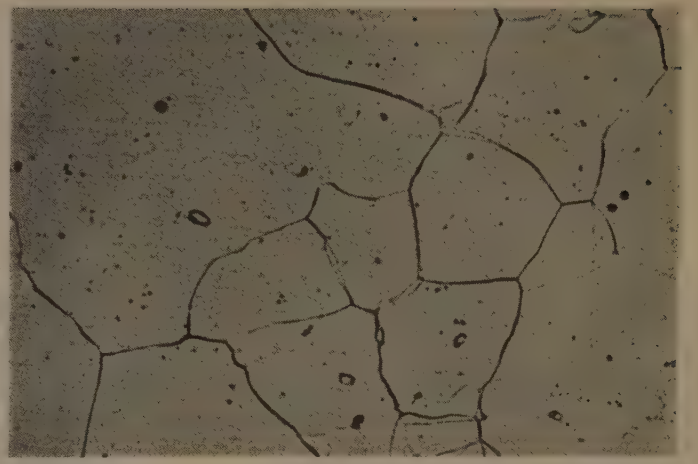
Si l'on rapproche les deux observations précédentes concernant, l'une la modification de cinétique de frittage et l'autre la variation de la densité de striations internes, on est tenté de supposer que ces deux phénomènes sont étroitement liés.

En effet, si les striations correspondent à une couche d'oxygène adsorbé chimiquement sur les parois des pores ou des joints, cette couche pourrait former une barrière qui freine l'élimination des gaz dans les pores ou la diffusion des lacunes et des gaz le long des joints vers la surface extérieure. Dans le cas d'un frittage sous vide, il existe dans les pores une pression partielle d'oxygène qui n'est pas susceptible de diminuer rapidement, car, bien que le compact soit dans un bon vide on ne saurait réaliser un vide similaire au sein des pores qui ne sont reliés aux surfaces externes que par des canaux extrêmement étroits. Donc les couches adsorbées dans les pores subsistent très longtemps et le seul phénomène possible est une réorganisation de leur profil. Par contre, quand on utilise une atmosphère d'hydrogène (même contenant un certain nombre de ppm d'oxygène) ce gaz pénètre facilement dans les pores, réduit les couches d'oxygène adsorbé et la vapeur d'eau formée peut soit être éliminée au moins partiellement par balayage, soit demeurer dans les pores. Dans la première hypothèse on conçoit évidemment que la densité en striations diminue, du moins tant que la pression partielle d'oxygène dans les pores reste supérieure à celle qui existe dans l'atmosphère du four. Dans la seconde hypothèse il faudrait que le rapport $\frac{H^2O}{H_2}$



X 300

Fig. 11 - Aspect micrographique-fer fritté 5 heures à 870° C sous hydrogène électrolytique.

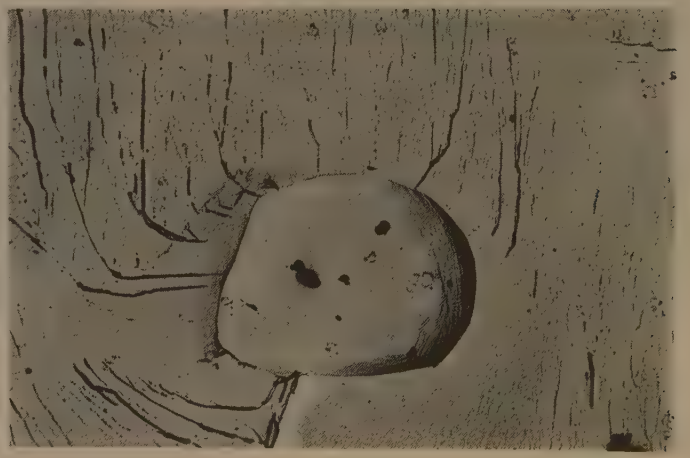


X 300

Fig. 13 - Aspect micrographique - fer fritté 120 heures sous hydrogène électrolytique à 870°C.

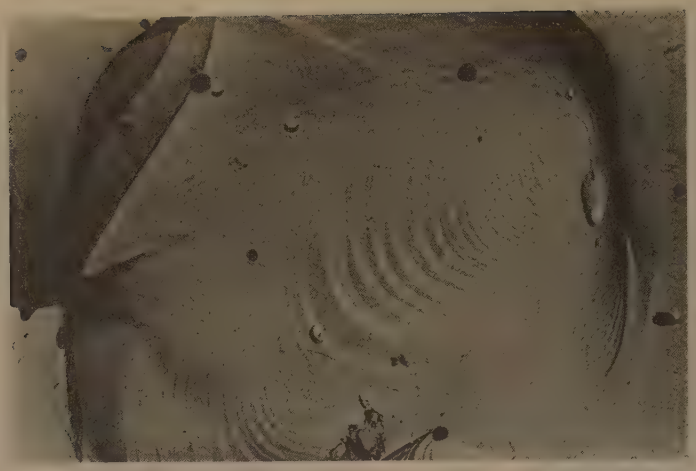
X 20.000

Fig. 12 - Fracture intercristalline fer fritté 5 heures à 870°C sous hydrogène électrolytique



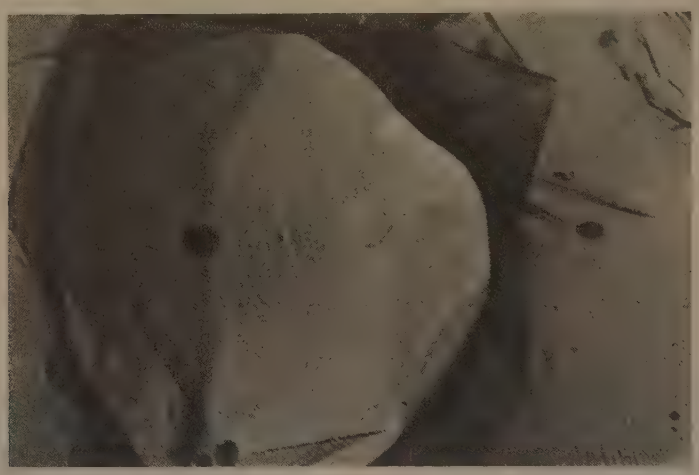
X 10.000

Fig. 14 - Fracture transcristalline - fer fritté 120 heures sous hydrogène électrolytique à 870°C.



X 20.000

Fig. 15 - Intérieur d'un pore - fracture intercristalline - fer fritté 5 heures à 870° C sous hydrogène électrolytique.



X 20.000

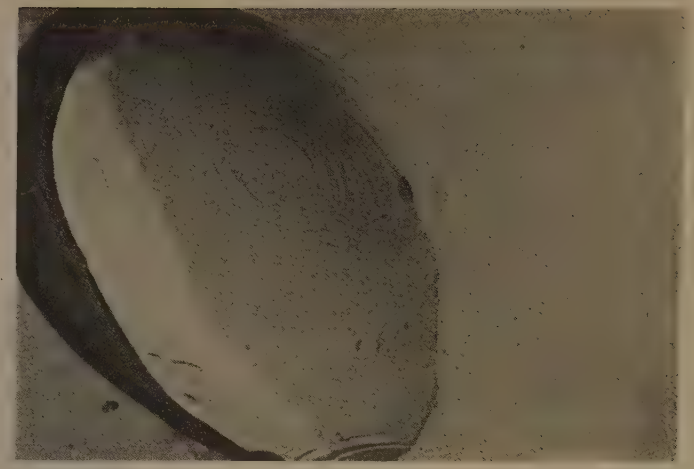
Fig. 16 - Intérieur d'un pore -fracture transcristalline - fer fritté 19 heures à 870° C sous hydrogène électrolytique.

devienne trop faible pour former des stries c'est-à-dire inférieur à $\frac{1}{10\,000}$ si l'on se réfère aux travaux de Bénard et Moreau (40).

Quelle que soit l'hypothèse la plus vraisemblable, le fait que systématiquement la régression de la quantité de stries s'accompagne d'une accélération de la cinétique de frittage, semble bien montrer que les deux phénomènes sont liés et que l'oxygène adsorbé à la surface des pores ou dans les surfaces de joints ralentit le frittage. Mais cette conclusion suggère naturellement qu'en épurant davantage l'hydrogène servant d'atmosphère de traitement, on doit réduire encore davantage la densité des striations, si toutefois la vapeur d'eau formée s'élimine. Des essais effectués dans de telles conditions se révèlent donc absolument nécessaires pour permettre de vérifier ce dernier fait et en définitive choisir entre les deux hypothèses formulées ci-dessus.

X 6.000

Fig. 17 a - Fracture intercristalline - fer fritté 4 heures à 870° C sous hydrogène purifié par passage sur tamis moléculaire.



a X 25.000

X 10.000

Fig. 17 b - Pore dans une fracture intercristalline - fer fritté 3 heures-mêmes conditions que ci-dessus.

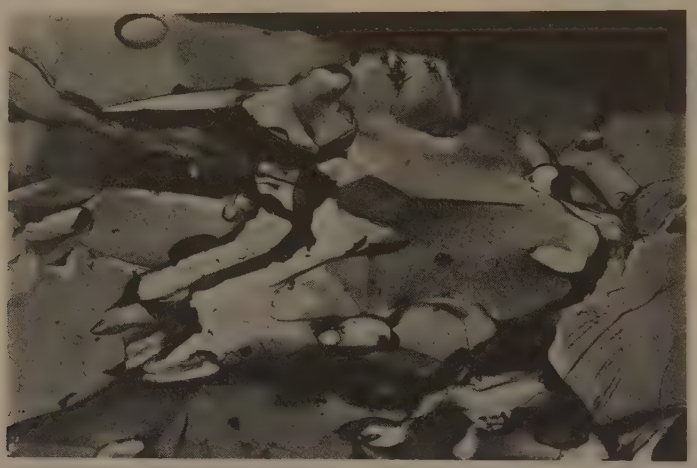
b X 20.000

Fig. 18 a et b - Fracture intercristalline fer fritté 4 heures à 870°C sous hydrogène purifié par passage sur tamis moléculaire. On note encore des stries sur les surfaces des pores.

3-2-2 Frittage sous hydrogène de haute pureté

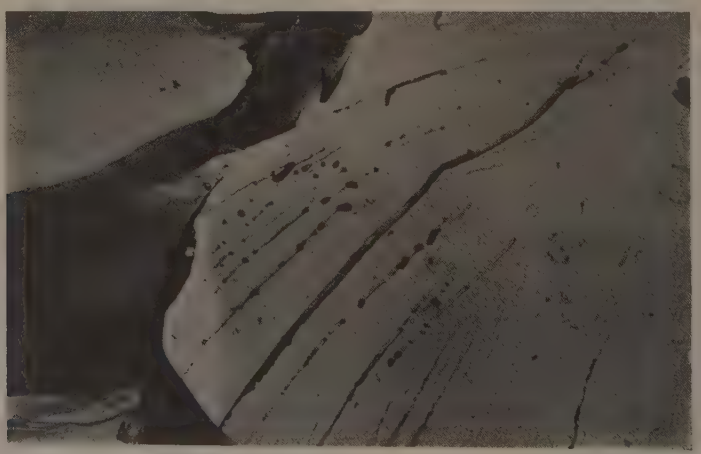
Rappelons brièvement que l'hydrogène de pureté commerciale courant était purifié par passage dans une colonne de tamis moléculaires à la température de l'azote liquide. L'atmosphère du four de frittage était au préalable purgée pendant 2 à 3 heures et l'étanchéité de l'appareil très surveillée pour minimiser au maximum la présence de traces d'oxygène. On obtenait ainsi une moyenne de 3 à 5 ppm d'oxygène dans l'hydrogène à l'entrée du four de frittage. Cet abaissement net du taux d'oxygène doit diminuer la proportion de vapeur d'eau susceptible de se former à l'intérieur du four. L'hydrogène très pur était laissé en circulation après frittage jusqu'à refroidissement total de l'enceinte opératoire. Nous avons ainsi fritté des échantillons de fer ex-carbonyle pendant des temps variant de 3 à 5 heures. Cette durée de traitement a été choisie à dessein, de façon à rester dans le domaine de frittage pour lequel la rupture est de type intercristallin, ce qui permet d'observer ensuite commodément les surfaces des joints et un grand nombre de pores.

L'examen des répliques préparées à partir de tels échantillons permet de constater tout d'abord effectivement une diminution très nette des striations dans les surfaces de joints (fig. 17 a fig. 17b ; certaines plages en sont même complètement exemptes (par exemple fig. 17a et 18a). Par contre les surfaces internes des pores semblent toujours en contenir des quantités plus ou moins notables (fig. 18 a et b), mais dans tous les cas inférieures à celles observées quand l'hydrogène électrolytique est utilisé à durée de frittage égale.



X 2.500

Fig. 19 a - (même que figure 18). On note à cette échelle la présence simultanée sur la même plage de type de fracture intercristalline (voir la figure 18 a) et de type de fracture transcristalline.



X 10.000

Fig. 19 b - (même que figure 19 a). Aggrandissement d'une partie de fracture transcristalline.

De plus l'apparition de fracture transcristalline a lieu avec des échantillons ayant subi un temps de frittage de 4 heures seulement (fig. 19 a et b) c'est-à-dire inférieur de 2 heures à la durée du stade de transition trouvée dans le cas d'une atmosphère d'hydrogène électrolytique (ayant environ 200 ppm d'oxygène). Ces résultats confirment donc partiellement les hypothèses formulées à la fin du paragraphe précédent, du moins en ce qui concerne les surfaces des joints et l'effet bénéfique de la pureté de l'hydrogène sur l'accélération de la cinétique de frittage. Toutefois, des stries subsistent dans les pores.

Ce fait nous a donc conduit à effectuer de nouveaux essais de frittage sous une atmosphère d'hydrogène que l'on pouvait espérer encore plus pure en partant de gaz comprimé qualité U (5-10 ppm d'oxygène) passé ensuite sur tamis moléculaires immergés dans l'azote liquide.

Les résultats obtenus à la suite de ces derniers traitements ont été identiques aux précédents : même durée pour atteindre le stade de transition et striations dans les pores. Ce fait laisse supposer que ces conditions opératoires n'étaient pas suffisantes pour abaisser le taux d'oxygène en-dessous de 3 ppm. Un certain nombre de causes possibles peuvent être évoquées parmi lesquelles:

a) D'une part la limite d'efficacité des tamis moléculaires est peut-être atteinte dans les deux cas.

b) D'autre part, il peut rester de l'air occlus entre les particules au cours de la compression.

c) Par ailleurs les systèmes d'isolements (bouchons, rodages) et le caoutchouc à vide de l'appareillage peuvent ne pas être totalement étanches aux traces d'oxygène de l'atmosphère.

d) Enfin pour des puretés de l'ordre de celle recherchée la précision des analyses ne permet pas de différencier de façon significative les deux types d'hydrogène purifié utilisés.

Si l'on se réfère à la deuxième hypothèse formulée (b) ci-dessus on constate qu'elle concerne le seul facteur sur lequel on puisse jouer. A cet effet, nous avons tenté d'éliminer l'air occlus entre les granules de fer au cours de la compression, en effectuant un préchauffage de deux heures à 250° C au cours duquel l'air occlus serait totalement balayé (cette température est inférieure au seuil de frittage), l'hydrogène utilisé étant de qualité U purifié par passage sur tamis moléculaires plongés dans l'azote liquide. Sur les échantillons ainsi traités nous avons pu observer des fractures de type intercristallin après traitement de 2 heures à 250° C suivi de chauffage pendant 3 heures à 870° C ; les figures 20 (a et b) montrent des surfaces de joints quasi totalement exemptes de striations. De même les surfaces internes des pores sont aussi rarement striées. Ce résultat indique donc que cette purge préalable au traitement proprement dit se révèle efficace. Par ailleurs on doit noter que pour des durées aussi courtes que 3 heures à 870° C on observe déjà quelques plages à faciès de rupture transcristalline (fig. 20 c), ce qui indique une accélération de la cinétique de frittage (par rapport aux traitements décrits précédemment) et confirme l'influence primordiale de la pureté du gaz utilisé sur la célérité du frittage.

Nous avons vérifié l'influence de la pureté de l'hydrogène sur la cinétique du frittage du fer ex-carbonyle par étude dilatométrique. Nous avons enregistré des courbes de retrait isotherme à 870° C sous atmosphère d'hydrogène commercial et d'hydrogène ayant 3 ppm d'oxygène (fig. 21). Le dépouillement des courbes obtenues a permis de vérifier que la vitesse de retrait (estimée d'après la pente des tangentes aux différents points de chaque courbe expérimentale) est d'autant plus grande que l'atmosphère d'hydrogène est plus pure. (Notons que ces résultats concernent des temps de frittage inférieurs à 15 heures). Par ailleurs les positions des domaines de transition estimées approximativement à partir des examens de répliques se trouvent également confirmées.

Il va sans dire, durant cette étude, nous n'avons pas trouvé un instant précis de transition aussi bien par dilatométrie que par microfractographie, mais nous pouvons donner un intervalle de transition. C'est ainsi que sur la figure 10 correspondant à une fracture d'échantillon fritté 6 heures sous hydrogène électrolytique, on trouve une partie de fracture intercristalline et une partie transcristalline (fig. 10). Ce sont les premières apparitions de rivières en fonction du temps de frittage qui nous ont servi de base pour définir un domaine de transition.

En brève conclusion, il apparait donc d'après ces résultats, que le choix de l'atmosphère a un rôle primordial sur le frittage isotherme du fer ex-carbonyle dans le domaine α. Ce facteur est de première importance aussi bien du point de vue cinétique que du point de vue structure des joints de grains et structure interne des pores.

En effet le frittage est d'autant plus rapide que la teneur en oxygène de l'atmosphère est plus faible. D'autre part la densité de striations diminue avec la teneur en oxygène. En outre l'obser-

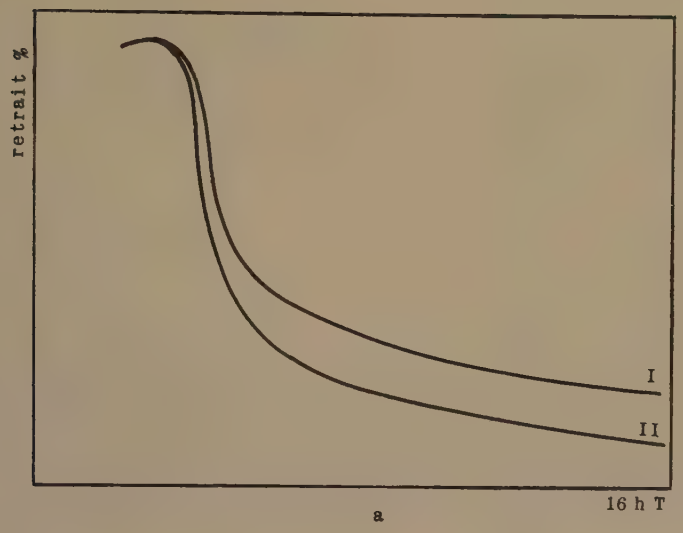
a X 15.000

b X 15.000

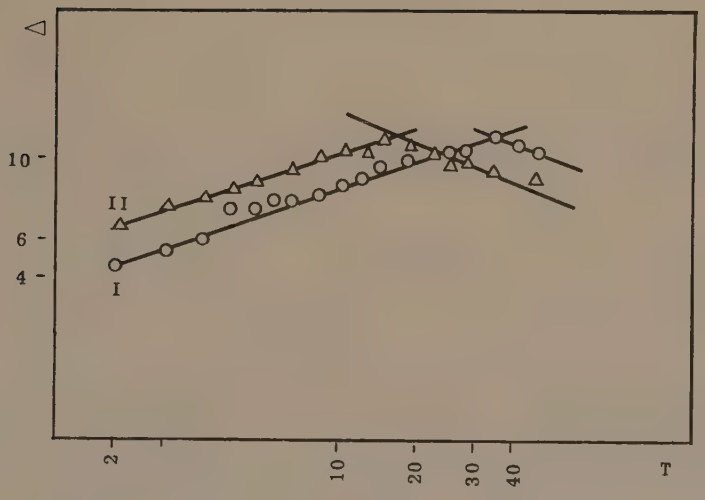
c X 3.000

Fig. 20 - Fer fritté sous hydrogène purifié par passage sur tamis moléculaires et ayant subi un prétraitement de 2 heures à 250° C (a) et (c) 3 heures à 870° C, (b) 4 heures à 870° C.

vation des microfractographies des échantillons traités sous vide ou sous hydrogène de pureté déterminée a permis d'aboutir à un certain nombre de conclusions qui seront exposées dans le chapitre V.



a



b

Fig. 21 a - Courbes de retrait du fer fritté respectivement sous hydrogène commercial I et sous hydrogène purifié II (3 à 5 ppm d'oxygène).
b - Analyse différentielle des courbes de retrait.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU PASSAGE DU POINT DE TRANSFORMATION $\alpha \longrightarrow \gamma$

INTRODUCTION

Il a été montré antérieurement (1) que le fait d'interrompre le frittage en α, par un séjour si court soit-il, dans le domaine des basses températures de γ, ralentit considérablement le frittage ultérieur en phase α. Par ailleurs, ce passage $\alpha \longrightarrow \gamma$ (A_3) entraîne un grossissement rapide et important du grain ainsi qu'une coalescence des pores au cours du recuit en phase γ. De plus, dès que le point A_3 a été franchi une fois à la chauffe, on ne peut espérer affiner la taille du grain lors du passage inverse $\gamma \longrightarrow \alpha$ puisqu'en fait la transformation au refroidissement s'accompagne d'un nouveau grossissement du grain (41) (*).

De ces faits découle l'impossibilité de densifier les agglomérés ayant subi un nombre même limité de fois la transformation allotropique et traités à basse température dans le domaine γ.

Nous avons voulu connaitre l'influence du frittage en γ sur le mode de fracture ultérieur des échantillons de fer ex-carbonyle. Nous ne considérons plus ici le rôle de l'atmosphère et nous avons effectué la majorité de nos traitements sous hydrogène électrolytique (200 ppm d'O_2) et quelques-uns seulement sous vide. En effet, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, le frittage en γ est très lent comparé au frittage en α de telle sorte que les variations éventuelles de la cinétique de frittage, en fonction de la teneur en oxygène dans l'atmosphère ne sont pas perceptibles. De plus, le passage du point A_3 provoque des modifications de la taille des grains et donc des déplacements de joints et les joints observés après traitement en γ et refroidissement ne correspondent plus aux joints existant pendant le frittage en phase γ, ce qui élimine l'intérêt de l'observation des striations formées en fonction de la pureté de l'atmosphère sur les surfaces internes des joints de grains.

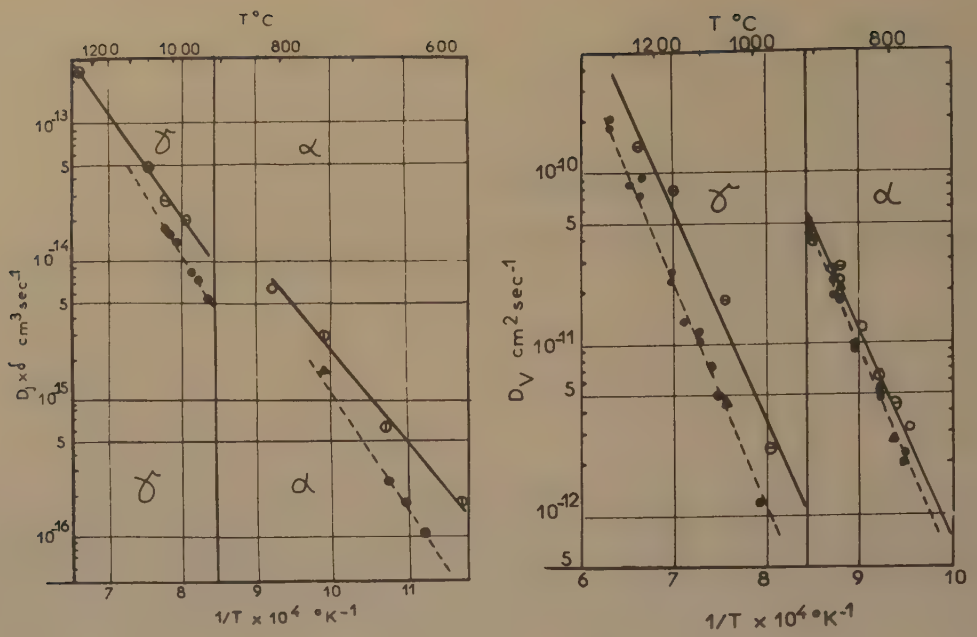
Comme dans le cas des traitements en α les agglomérés de poudre ont été comprimés sous une pression de 3 tonnes/cm² et portés très rapidement à la température de frittage grâce à un préchauffage du four. Le domaine de température exploré en γ était assez étendu, de 920° C à 1300° C.

Si on admet, comme Cizeron (1) que la densification en phase γ est essentiellement gouvernée par l'autodiffusion en volume, il semblerait à priori nécessaire d'étudier deux domaines de température : en effet Guiraldenq, Aucouturier et Cizeron (5) ont montré que les coefficients d'autodiffusion en γ sont très différents selon la température considérée. On voit d'après la figure 22 qu'ils sont, soit beaucoup plus faibles en bas du domaine γ que ceux correspondant au haut du domaine α, soit du même ordre, voire supérieure dans le haut du domaine γ. Donc, dans la suite de ce chapitre seront distingues les deux intervalles de température suivants :

930 - 1250° C puis 1250 - 1400° C.

Après refroidissement des échantillons à température ambiante (la structure des compacts étant donc à nouveau cubique centrée), les fractures ont été effectuées à la température de l'azote liquide, en utilisant la même technique que celle décrite précédemment.

(*) Il est bon de souligner que ces résultats ne sont en toute rigueur applicables qu'au fer fritté et non au fer massif.



a b

Fig. 22 a - Diffusion intercristalline
b - Diffusion en volume en phase α et en phase γ
▲ métal massif
●⊖⊖ matériau fritté
(d'après Cizeron et al (5)).

4-1 FRITTAGE DANS LE DOMAINE DES BASSES TEMPERATURES DE γ

Ce traitement dans le domaine des basses températures de γ peut être effectué :

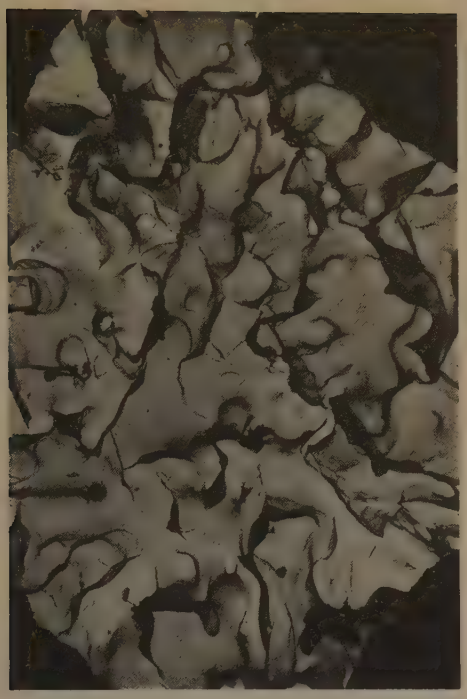
- Par traitement direct dans le domaine γ
- Après un traitement initial dans le domaine α

4-1-1 Frittage direct par montée rapide en température jusque dans le domaine γ

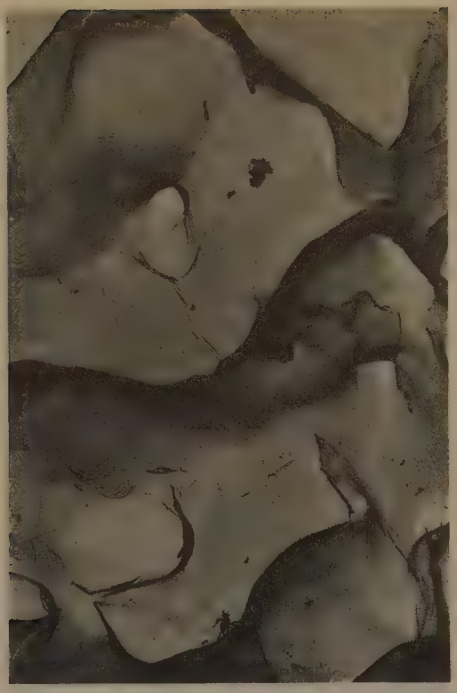
Nous avons fait subir aux comprimés de poudre de fer ex-carbonyle des traitements d'une durée comprise entre 15 minutes et 48 heures entre 930 et 950° C. La durée du séjour en α due à la montée en température, aussi courte que possible, était approximativement de 15 minutes. On peut ainsi considérer comme négligeable le grossissement du grain α avant de franchir le point de transformation. De même la densification en α reste elle aussi très limitée. Tous ces échantillons ont présenté des surfaces de rupture apparemment intercristalline suivant les joints de grains actuels α quelle que soit la durée du traitement en γ. Nous n'avons pas, dans ces conditions, trouvé d'indice caractéristique de fragilité transcristalline ou de modification du type de rupture après un certain nombre d'heures de frittage. On peut se reporter par exemple aux figures 23, 24, 25, 26 relatives à des échantillons frittés 15 minutes - 6 heures et 48 heures à 930° C sous hydrogène.

Un exemple de rupture après frittage pendant 6 heures à 930° C sous un vide de 2.10^{-6} Torr environ met en évidence la présence de nombreuses stries (fig. 27).

Dans tous ces exemples (particulièrement figures 25b et 27) on constate la présence de striations analogues à celles observées pour les traitements en phase α : ces striations conservent les mêmes caractéristiques -du point de vue profils et importance- différentes suivant le type d'atmosphère employée.

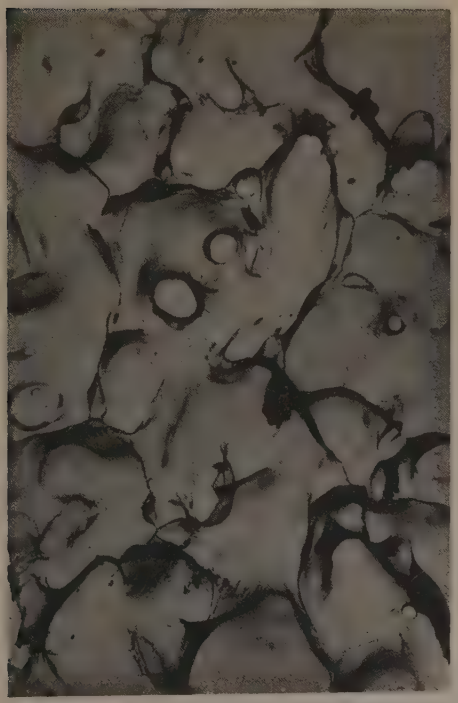


a X 2.500

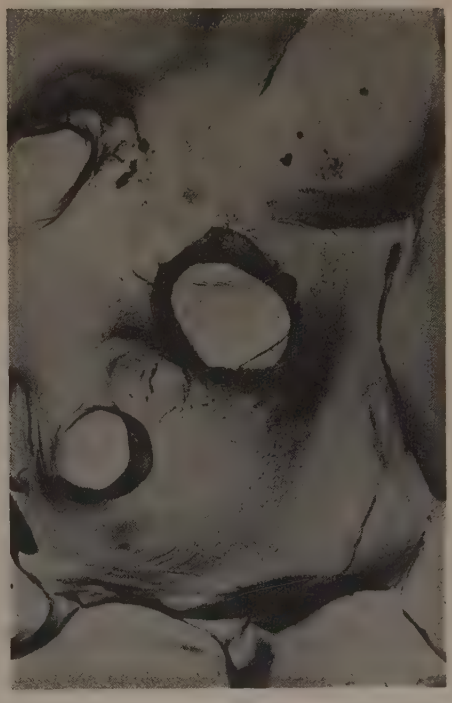


b X 6.000

Fig. 23 a et b - Fracture de fer fritté 15 minutes à 930° C sous hydrogène. Fracture dite "intergranules".



a X 5.000



b X 7.500

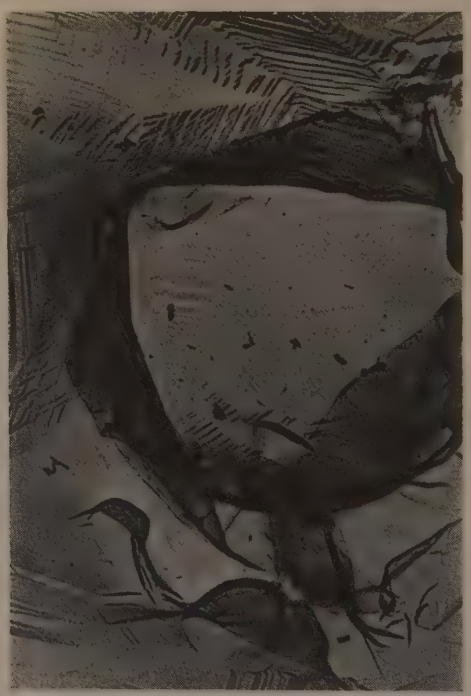
Fig. 24 a et b - Fracture de fer fritté 6 heures à 930° C sous hydrogène. Fracture dite "intergranules".

a X 5.000

b X 12.500

Fig. 25 a et b - Fracture de fer fritté 48 heures à 930° C sous hydrogène. Fracture dite "intergranules".

a X 6.000

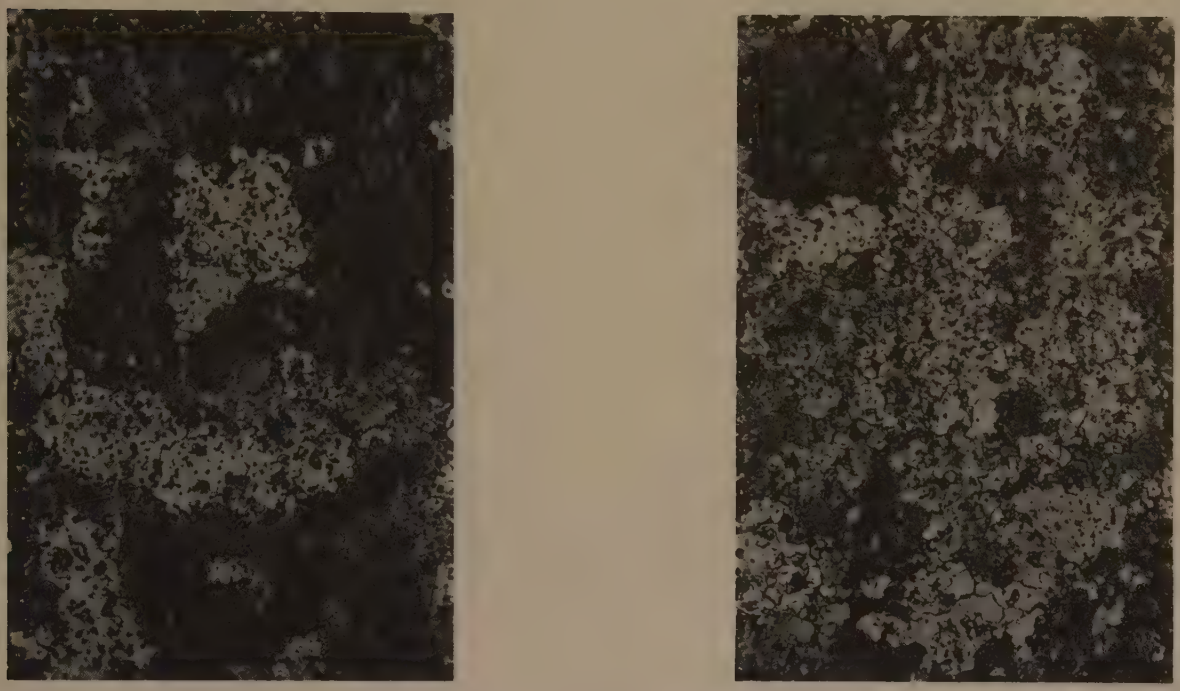


b X 20.000

Fig. 26 - Fer fritté 48 heures à 930° C sous hydrogène. - fracture dite "intergranules".

Fig. 27 - Fer fritté 6 heures à 930° C sous vide. - fracture dite "intergranules".

D'autre part, l'examen des figures 23 b (15 minutes à 930° C) et 25 a et b (48 heures à 930° C) montre que la taille moyenne des "grains" observables dans la surface de rupture est faible : de l'ordre de 5 à 10 μ. Par contre le microscope optique classique révèle une taille de grains actuels nettement supérieure : 40 à 100 μ (fig. 28 (15 minutes à 930° C). Les deux valeurs semblent à première vue incompatibles.



a X 120 b X 120

Fig. 28 - Aspect micrographique à température ambiante de fer fritté 15 minutes à 930° C sous hydrogène.
a) avant fracture
b) après fracture (au voisinage de la fracture).

En réalité, surtout pour les échantillons ayant séjourné un temps très court en γ, il semble bien que l'intérieur des gros grains actuels α ne soit pas aussi parfait que dans le cas des cristaux d'un métal fritté uniquement en α : en fait les contours des granules de la poudre initiale persistent plus ou moins clairement (fig. 28).

Quoi qu'il en soit la comparaison des diagrammes de Debye et Scherrer en retour enregistrés respectivement (45) :

- après frittage de quelques minutes en α à 890° C
- ou après frittage de quelques minutes en γ à 930° C suivi d'un retour à l'ambiante

confirme les observations micrographiques à savoir que la taille moyenne des grains du second type d'échantillons est nettement supérieure à celle des grains du premier type de fritté (fig. 29).

D'autre part, les clichés qui correspondent aux échantillons ayant subi un séjour en γ montrent seulement des taches dispersées sur les anneaux (fig. 29). Ces taches semblent être fragmentées ce qui suggère que les grains assez gros du fritté sont polygonisés en raison de la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$.

Une étude plus détaillée de la propagation de la rupture a donc semblé nécessaire pour tenter d'expliquer ces observations contradictoires. C'est pourquoi nous avons voulu observer la propagation de la rupture de ces échantillons au microscope optique après formation de couches d'oxyde épitaxique qui permettent une observation aisée des grains (46). Dans ce but, des échantillons ont été

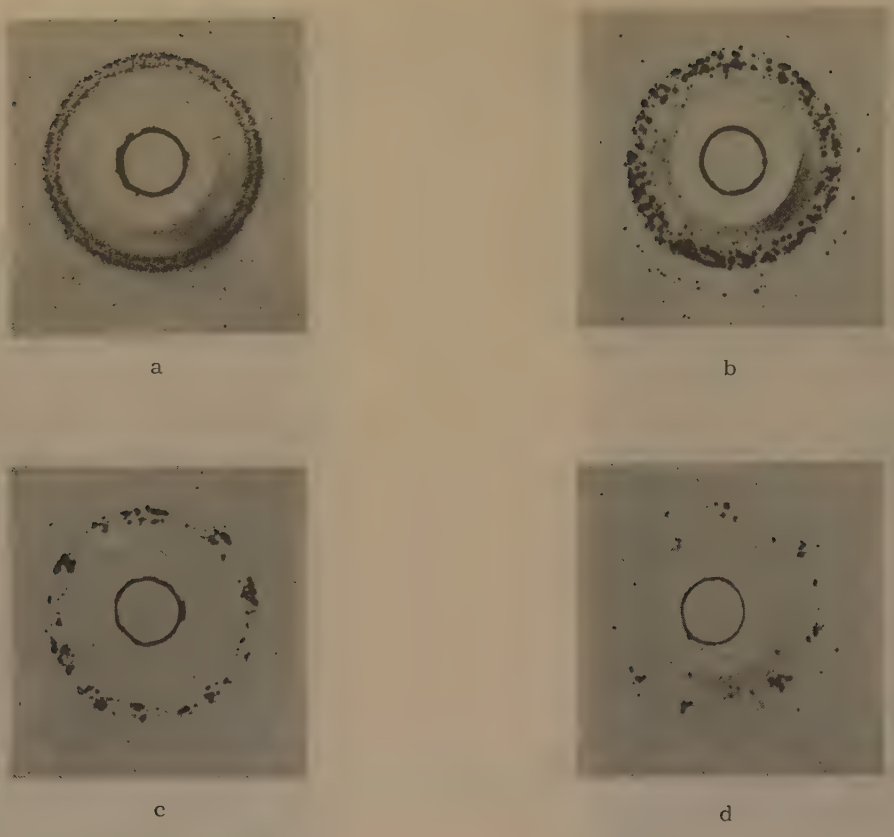


Figure 29 - Anneaux de Delge et Scherrer (rayonnement du Co) - échantillons de fer fritté (d'après Cizeron).

a) fer chauffé à 890° C et refroidi aussitôt
b) fer fritté 60 heures à 890 C
c) fer chauffé à 930° C et refroidi aussitôt
d) fer fritté 24 heures à 920° C.

Fig. 30 - Aspect micrographique du cheminement de la fracture d'un échantillon fritté 6 heures à 930° C. La fracture est transcristalline et intergranules.

traités en γ dans les mêmes conditions que précédemment (6 heures et 48 heures à 930° C sous hydrogène électrolytique). Puis les surfaces de ces échantillons ont été polies et après recuit sous hydrogène pendant une heure à 800° C, ont été soumises à un traitement sous un courant d'oxygène à 350° C pendant 10 minutes. Les échantillons ainsi préparés ont été cassés à basse température et on peut voir d'après les figures 30 a et b que les fractures cheminent au travers des grains α actuels et non le long de leurs joints.

L'ensemble de ces observations peut être expliqué si l'on considère qu'au cours du passage $\alpha \longrightarrow \gamma$, des grains γ se forment en englobant chacun un certain nombre de granules primitifs de la poudre, encore en voie de soudure (47). Les joints primitivement situés dans les ponts de soudure disparaissent par balayage du front $\alpha \longrightarrow \gamma$ au moment de la transformation allotropique. De même au passage inverse $\gamma \longrightarrow \alpha$, les nouveaux cristaux α nettement plus gros que chaque particule de poudre initiale englobent nécessairement plusieurs granules comme en phase γ.

Par suite lors du frittage en phase γ la cinétique de densification est lente non seulement en raison de la faible valeur du coefficient de diffusion en volume mais aussi parce que tous les granules de la poudre initiale inclus dans un même grain γ ne sont liés entre eux que par un pont de soudure ne présentant aucun joint. On sait (13) en effet que dans ce cas la vitesse de croissance des ponts de soudure entre granules est nettement ralentie (d'un facteur 3 environ) par rapport aux granules soudés entre eux et présentant un joint dans le pont de soudure.

Ainsi on est conduit à penser qu'au cours du frittage en γ les granules initiaux conservent plus longtemps qu'en α leur individualité par suite de la faible vitesse de croissance de leur pont de soudure.

En résumé, un des principaux résultats nouveaux qui se dégage de l'étude microfractographique est que la rupture observée sur ces échantillons traités par frittage direct en γ, a lieu à l'échelle des granules primitifs de la poudre et non à l'échelle des gros grains α actuels visibles au microscope optique. Ainsi la rupture se propage au travers des grains α finaux, en cheminant de proche en proche le long de la surface des granules initiaux de la poudre. Ceci explique donc que l'on observe un faciès de rupture qui est sensiblement du même type que celui d'une rupture intercristalline classique.

Nous avons signalé ci-dessus que même après 48 heures de frittage dans le bas du domaine γ, la fracture observée restait de type "intergranules". En fait on pouvait s'y attendre en raison du faible retrait observé par dilatométrie qui illustre le fait que le processus de soudure entre granules a peu progressé. Au lieu de poursuivre l'étude en procédant à des frittages de durées encore plus grandes nous avons préféré tenter de modifier la structure du fer en cours de frittage par différents traitements thermiques que nous définirons plus loin.

Une dernière question reste posée : la répartition et le nombre des pores présents après traitement en phase γ jouent-ils un rôle décisif sur le mode de rupture ?

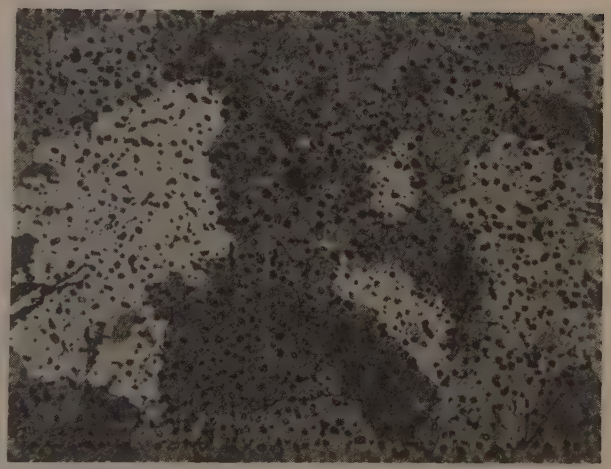
Pour tenter de le savoir nous avons effectué deux sortes d'expérience :

- en augmentant notablement la pression utilisée pour la mise en forme à froid des comprimés de 3 à 10 t/cm². Dans ce cas la porosité initiale présente est réduite de 30 à 16 % environ respectivement (39). La durée des traitements thermiques effectués à 930° C sous hydrogène a été choisie égale à 24 heures.

- en effectuant quelques cycles (de l'ordre de 6 passages $\alpha \longrightarrow \gamma \longrightarrow \alpha$ de part et d'autre du point A_3 entre deux températures elles-mêmes peu éloignées de 910° C (soit 870° C et 930° C respectivement). L'influence de tels cycles (1) est d'accélérer l'élimination des pores, à la faveur des contraintes dues au changement de phase périodiquement répété, par rapport à ce qui se passe lors d'un maintien isotherme en phase γ à 930° C par exemple.

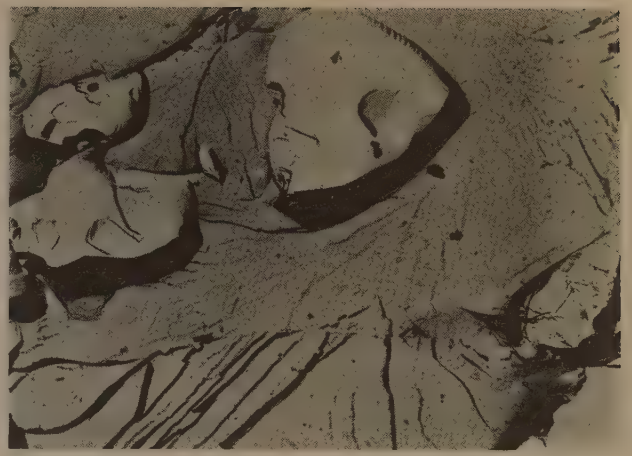
Les résultats observés pour ces deux types d'essais ont été identiques : le type de rupture demeure "intergranules". Par suite il apparait que pour ces traitements conduits uniquement en phase γ ou effectués un nombre limité de fois de part et d'autre du point de transformation, ce n'est pas le pourcentage total de porosité présente qui est le facteur prédominant ni la localisation éventuelle de certains pores sur les contours de grains α finaux qui restent de plus très déchiquetés dans ce type de frittés (fig. 31). Cette conclusion fournit donc une preuve supplémentaire à l'appui de l'hypothèse de la rupture "intergranules".

a X 6.000



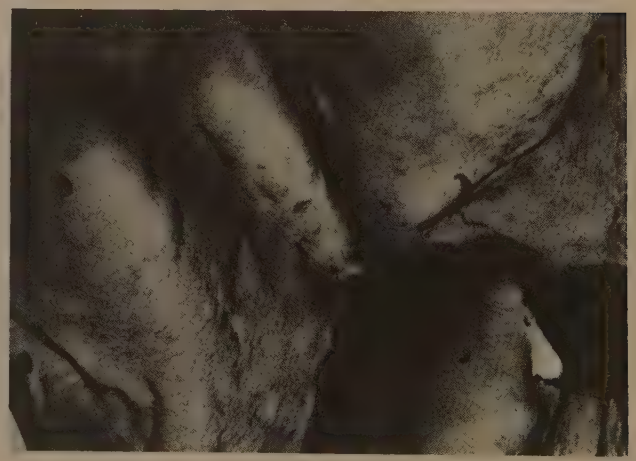
b X 150

Fig. 31 - a) Fracture de fer fritté 48 heures à 930°C avec plusieurs interruptions de cyclages $\gamma \longrightarrow \alpha$. Fracture "intergranules"
b) Aspect micrographique d'un tel échantillon.



X 7.500

Fig. 32 a - Fracture transcristalline - fer fritté 6 heures à 930° C, recomprimé 0,5 T/cm², fritté à nouveau 16 heures à 870° C.



X 7.500

Fig. 32 b - Fracture "intergranules" - fer fritté 6 heures à 930° C puis 16 heures à 870° C.

4-1-2- Influence d'une recompression après le traitement en γ

Si le fer fritté dans le domaine γ subit une deuxième compression, il est possible par effet d'écrouissage de fragmenter le grain α grossier du fer refroidi à température ordinaire et de permettre ainsi une accélération du frittage ultérieur. Certains échantillons ont donc subi à titre d'essai les traitements suivants :

- compression de la poudre à 3 t/cm²
- frittage de 6 heures à 930° C et refroidissement à 20° C
- recompression entre 0,5 et 3 t/cm² à 20° C
- frittage à 890° C pendant 16 heures

L'observation microfractographique de ces échantillons prouve que la recompression permet d'obtenir des fractures transcristallines présentant les rivières classiques alors que les échantillons qui subissent le même traitement sans compression intermédiaire présentent un faciès de rupture "intergranules" (fig. 32 a et b).

4-1-3 Frittage en γ après un traitement préalable en α

a) Frittage en γ après un court séjour en α

Nous avons vu que des échantillons de fer ex-carbonyle qui ont subi un traitement de frittage de courte durée en α sous hydrogène, c'est-à-dire correspondant au premier stade ($n > 0$), présentent un type de rupture intercristallin.

Si l'on prolonge un tel frittage par un chauffage en γ à 930° C les frittés obtenus présentent toujours un faciès de rupture intercristallin quelle que soit la durée du traitement ultérieur en γ. Le grossissement du grain qui s'est produit au cours du chauffage α et de la transformation $\alpha \longrightarrow \gamma$ ne semble pas influencer le type de fragilité. De même un chauffage ultérieur en α succédant lui-même au traitement en γ n'apporte pas de modification du mode de fracture. Les figures 33 et 34 montrent le profil de fracture intercristalline de deux échantillons respectivement frittés :

- (fig. 33 a et b)
  4 heures à 870° C + 5 minutes à 930° C + 1 heure à 870°C
- (fig. 34)
  3 heures à 870° C + 1 heure à 930° C + 17 heures à 870°C

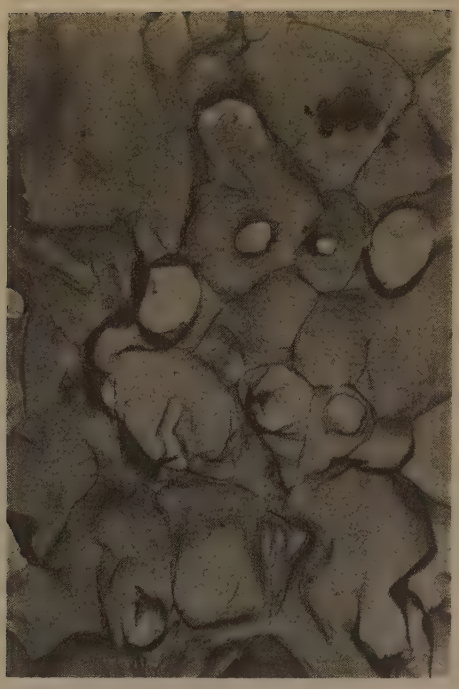
les faciès présentent toujours des striations de contour curviligne caractéristiques du traitement sous hydrogène électrolytique. La figure 33a montre à petite échelle que la porosité aux joints est importante.

La fragilité demeure donc intercristalline si le fer subit un passage du point A_3, du moins aux basses températures de γ et après un court préfrittage en α quelle que soit la durée ultérieure du chauffage en γ et en α.

b) Frittage en γ après un long séjour en α

Nous avons vu que le fer fritté dans le domaine α à 870° C pendant une durée telle que l'on se trouve dans le second stade (correspondant à $n < o$), présente une fragilité transcristalline. Après un tel traitement, nous avons montré que la taille des grains α avait augmenté, que le nombre de pores avait diminué et que ceux-ci se trouvaient reportés à l'intérieur des grains. L'effet d'un traitement en phase γ sur une telle structure peut conduire à une structure γ très différente de celle obtenue après chauffage direct en γ et donc modifier le mode de rupture : c'est ce que nous avons tenté de vérifier.

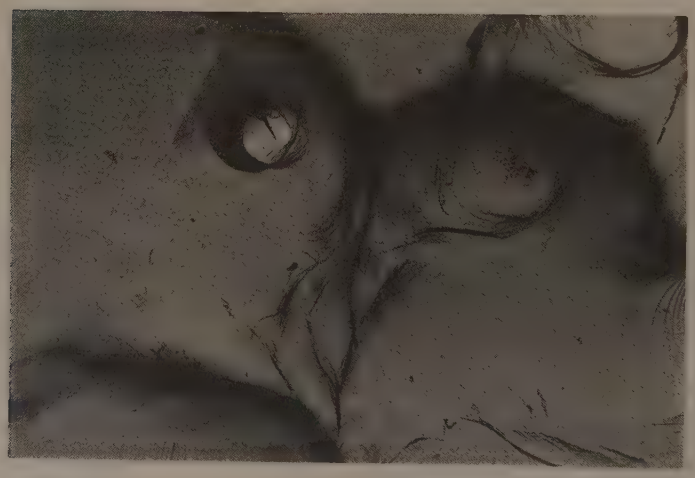
Nos essais ont montré qu'un chauffage en γ à 930° C succédant à un long séjour en α conduit à des échantillons qui présentent des faciès de fracture de type transcristallin. La figure 35 en fournit un exemple dans le cas d'un échantillon fritté 18 heures à 870° C puis 6 heures à 930° C. Nous avons également traité des échantillons successivement en phase α (pendant une longue durée) puis en phase γ et enfin à nouveau en phase α. Ceci ne modifie pas le type de fragilité transcristalline des échantillons. Par exemple un échantillon fritté 18 heures à 870° C + 1 heure à 930° C + 3 heures à 870° C présente aussi un type de fracture transcristalline (fig. 36). Outre la morphologie classique à "rivières" on remarque sur la figure 36 de nombreuses languettes qui sont d'ailleurs couramment observées sur les profils de clivage de ces échantillons ayant subi un traitement du type $\alpha/\gamma/\alpha$.



a X 3.000

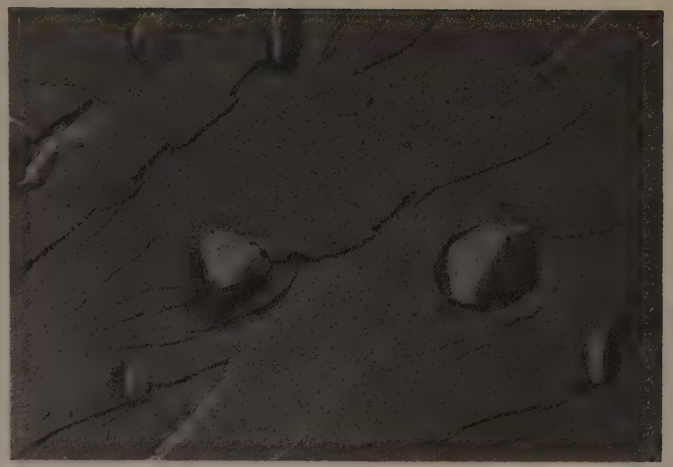
b X 6.000

Fig. 33 a et b - Fracture intercristalline - fer fritté 4 heures à 870°C + 5 mn à 930°C + 1 heure à 870°C sous hydrogène.



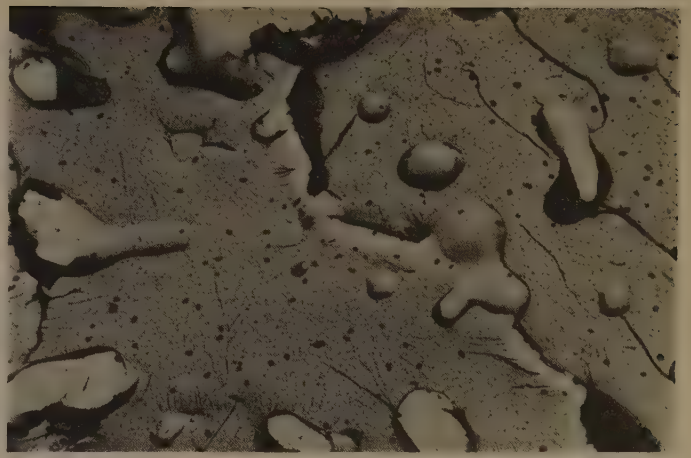
X 6.000

Fig. 34 - Fracture intercristalline - fer fritté 3 heures à 870° C + 1 heure à 930° C + 17 heures à 870° C.

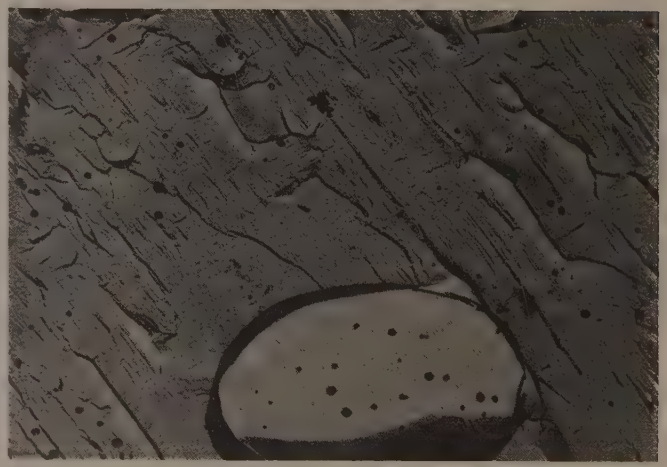


X 10.000

Fig. 35 - Fracture transcristalline - fer fritté 18 heures à 870° C + 6 heures à 930° C.



X 3.000



X 10.000

Fig. 36 - Fracture transcristalline - fer fritté 18 heures à 870° C + 1 heure à 930° C + 3 heures à 870° C. On remarque les nombreuses languettes.

X 3.000

Fig. 37 a et b - Fracture transcristalline-fer fritté 18 heures à 870° C + 1 heure à 930° C + 3 heures à 870° C.
On remarque l'aspect particulier des pores.

Plateau, Henry et Crussard (48) ont pu préciser l'origine de ces languettes en examinant un gros cristal de fer-silicium ; selon ces auteurs, elles constituent des décohésions le long de l'interface du type {1 1 2} entre le cristal-mère et de petites macles qui se produisent au cours même de la propagation de la rupture. En fait, dans le cas de nos échantillons qui sont rompus par choc à la température de l'azote liquide il y a de grandes chances pour que, dans certains grains au moins, des macles mécaniques (bandes de Neuman) se soient effectivement formées.

De plus il faut remarquer l'aspect de "bananes" pris par les pores dans ces échantillons traités $\alpha/\gamma/\alpha$. Ce fait peut s'expliquer par coalescence de certains pores voisins au cours de la transformation allotropique (fig. 37 a et b).

c) Remarques sur l'influence du traitement préliminaire en α

L'observation des échantillons traités en γ après un temps plus ou moins long en α conduit aux considérations suivantes :

Si le point A_3 est franchi une fois dans chaque sens au cours du frittage, le fer conserve le type de fragilité qui lui est conféré par le frittage préliminaire en α précédant le franchissement de la température de transformation allotropique. Ce résultat est valable si le recuit est effectué dans le bas du domaine γ quelles que soient les durées de traitements ultérieurs en γ ou en α (50).

Il a donc semblé opportun de rapprocher ces constatations des études antérieures sur le phénomène de transformation $\alpha \longrightarrow \gamma \longrightarrow \alpha$ du fer fritté et en particulier des observations micrographiques sur les variations de taille des grains et la situation géographique des pores par rapport aux joints.

C'est ainsi que l'on peut voir sur la figure 38 correspondant à un échantillon fritté "3 heures à 870°C + 1 heure à 930° C + 17 heures à 870° C", la structure correspondante finale α, à gros grains déchiquetés. La porosité est importante en particulier sur les joints eux-mêmes, ce qui est en faveur d'un fragilité intercristalline.

Par contre, le fer ayant subi un long prétraitement en α présente une structure finale α à gros grains mais on remarque alors comme sur la figure 39 (18 heures à 870° C + 1 heure à 930° C + 3 heures à 870° C) que les contours de joints sont plus rectilignes que dans le cas précédent : il y a aussi moins de pores sur les joints, ce qui est en faveur d'une plus grande solidité des joints d'où l'on peut se trouver en présence d'une fracture transcristalline.

On constate donc dans ces deux derniers cas (c'est-à-dire prétraitement court ou long en α) que la localisation des pores dans la structure α finale joue un rôle prépondérant sur le type de fracture, à savoir : la fracture est intercristalline si les pores sont en majorité situés sur les joints de grains et transcristalline si les pores sont en majorité localisés à l'intérieur des grains. Ce phénomène concorde avec les résultats obtenus dans le cas du frittage uniquement en α.

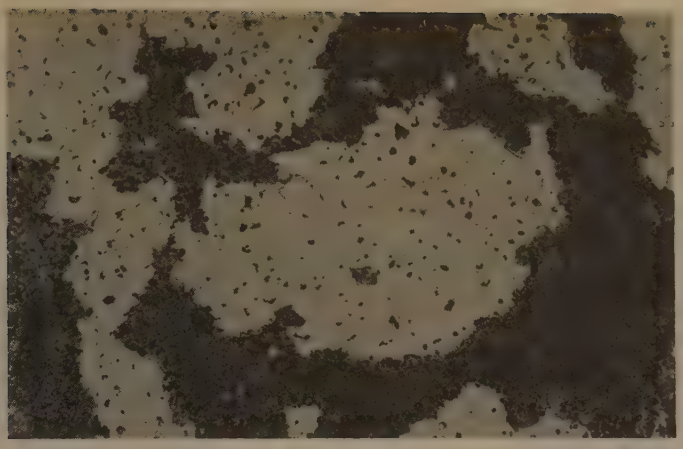
4-2 FRITTAGE DANS LE DOMAINE DES HAUTES TEMPERATURES DE γ

Nous avons étudié jusqu'à présent l'influence du passage du point A_3 sur le comportement ultérieur du fer fritté, mais en nous limitant à des traitements effectués aux basses températures du domaine de la phase γ du fer. Pour de telles températures, l'effet de la transformation allotropique $\alpha \longrightarrow \gamma$ est prépondérant, puisque la dilatométrie montre qu'il n'y a pratiquement pas d'évolution dimensionnelle dans le domaine γ donc une densification peu importante.

Pour pouvoir étudier l'influence du frittage en phase γ il fallait donc d'abord déterminer à partir de quelle température (en phase γ) il était possible d'observer une reprise suffisamment importante de la cinétique de frittage. A nouveau la dilatométrie fournit un élément de réponse permettant d'orienter l'étude microfractographique : en effet les courbes de première chauffe d'agglomérés de fer ex-carbonyle portés progressivement jusqu'à la température de 1420° C (fig. 40) ont montré que le retrait en phase γ reprend lentement à partir de 1100° C, puis de façon nettement plus accélérée au-delà de 1300° C et ce jusqu'au point A_4 (c'est-à dire 1380°C environ) (51).

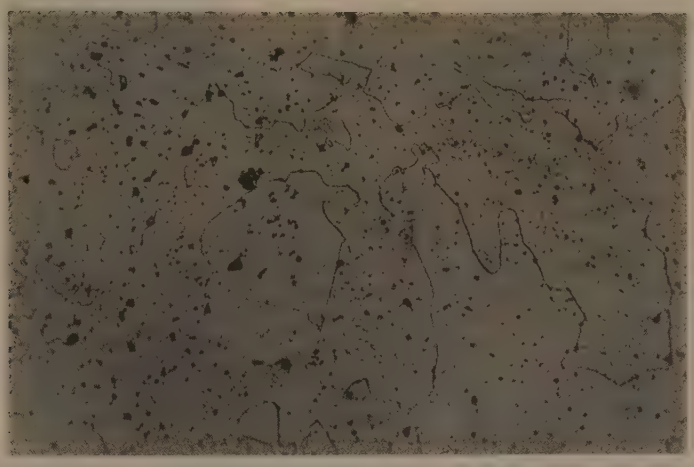
4-2-1 Au-dessous de 1300° C

Compte tenu de ces résultats, nous avons tout d'abord examiné au microscope électronique les surfaces de rupture d'échantillons traités 20 heures à 1050° C (le temps de séjour en phase α, au cours de la mise en température, étant toujours réduit au minimum : vitesse de chauffe moyenne 300°/h).



X 60

Fig. 38 - Aspect micrographique - fer fritté 3 heures à 870°C + 1 heure à 930°C + 17 heures à 870°C.



X 60

Fig. 39 - Aspect micrographique - fer fritté 18 heures à 870° C + 1 heure à 930° C + 3 heures à 870° C.

Le type de rupture observé en α est "intergranules" et par suite, il ne semble pas que le fait d'élever la température de traitement en γ jusqu'à 1050° C modifie sensiblement l'état structural du matériau par rapport à celui du fritté à 930° C. En conséquence les essais ultérieurs ont été effectués à la limite de température pour laquelle l'accélération notable du retrait est observée, soit 1250° C. Le type de rupture, dans ce dernier cas, est encore du type "intergranules" comme on peut le voir d'après les microfractographies des figures 41 a, b et 42 et l'aspect micrographique de la fracture (fig. 43).

Toutefois les figures 41 a, b et 42 montrent clairement que la taille moyenne des grains observables sur les surfaces de rupture est trois à quatre fois supérieure à celle des grains similaires visibles dans les surfaces de rupture des échantillons traités à 930° C (fig. 25). De plus, la comparaison des figures 41 et 25 révèle en outre que la taille des pores est également plus importante dans l'échantillon traité à 1250° C.

L'état de "granules" persisterait donc encore dans le fer fritté à 1250° C même après 50 heures (fig. 45 b), mais avec une grande proportion de granules soudés formant alors des sous-grains.

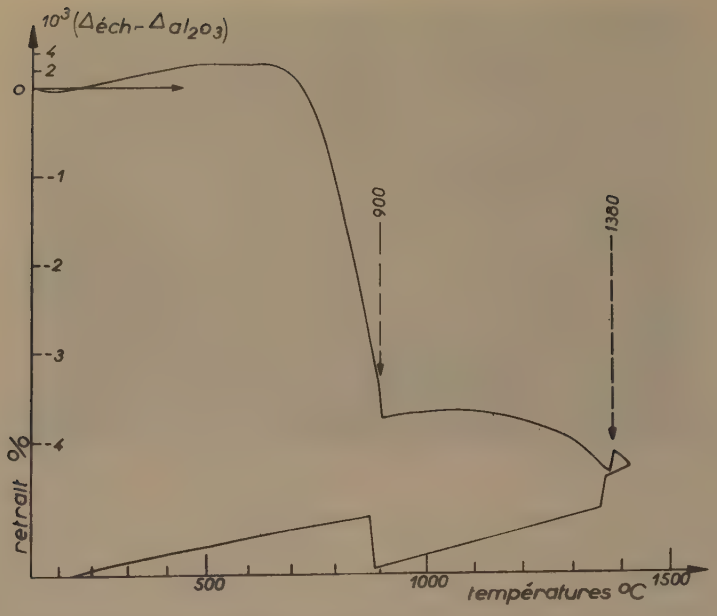


Fig. 40 - Enregistrement dilatométrique d'un comprimé de fer pendant le frittage. (d'après Cizeron (51) (50)).

4-2-2 A 1300° C environ

Si maintenant la température de traitement est élevée jusqu'à 1300° C, on parvient alors à obtenir un type de fracture à faciès classique transcristallin avec des échantillons ainsi frittés et refroidis. Les figures 44 a, b et c en montrent des exemples relatifs à un échantillon chauffé à 1300° C pendant 20 heures après montée directe à cette température à la vitesse moyenne de 300° C/heure, c'est-à-dire sans préfrittage en α. On retrouve dans ces figures les "rivières" caractéristiques ainsi que de nombreuses "languettes" déjà évoquées.

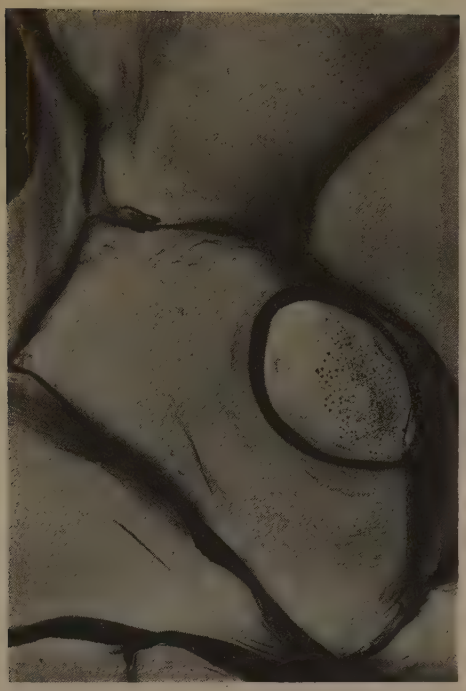
Remarques sur le frittage dans le haut du domaine γ

Les résultats de l'étude microfractographique d'échantillons frittés dans le haut du domaine γ permettent d'avancer quelques considérations sur le changement de type de fracture lorsque la température de traitement est élevée vers 1300° C.

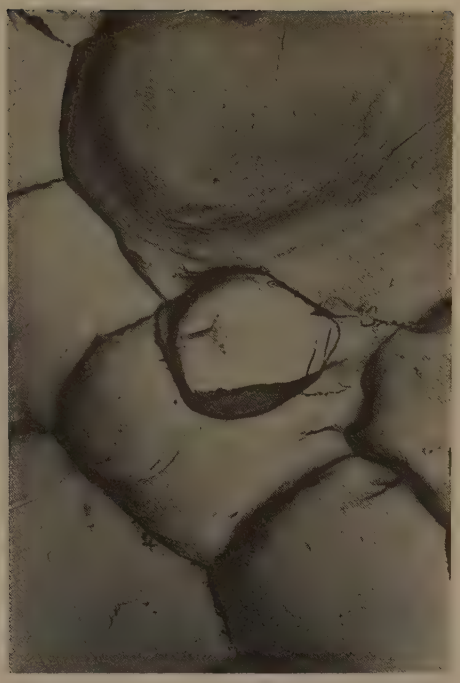
D'une part l'observation micrographique, après retour à la température ambiante du fer fritté à 1250° C (fig. 45) révele une structure à gros grains avec porosité importante et joints très déchiquetés ancrés par de nombreux pores. De plus on remarque encore des agglomérats de granules à l'intérieur des grains.

Par contre les joints des grains α d'un échantillon fritté à 1300° C, 20 heures et refroidi également à l'ambiante sont plus réguliers (fig. 46) ; la taille des grains est très importante (nettement supérieure à celle des échantillons précédemment traités à 1250° C) et la porosité est plus faible. Les pores sont localisés en majorité au centre des grains ; en outre on n'observe plus la trace de granules individuels.

Il semble donc qu'il y ait un point de transition vers 1300° C. On constate en effet qu'il existe un domaine de température en γ situé vers 1300° C environ, au-delà duquel la cinétique de frittage est franchement accélérée, en ce sens que disparaît l'état structural à "granules" observé dans le cas d'échantillons de fer traité dans le bas du domaine γ. D'autre part la porosité diminue fortement et les joints α observés après un traitement dans ce domaine ne sont plus ancrés par des pores et ont un aspect rectiligne, ce qui laisse supposer que les joints γ lors du traitement étaient de même libérés des pores.

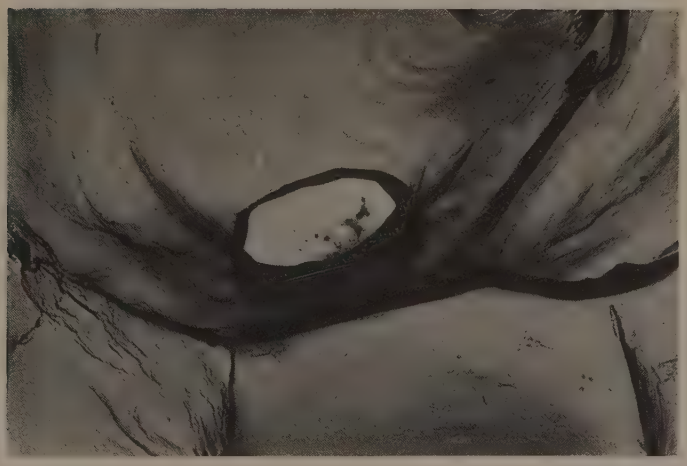


a X 5. 000



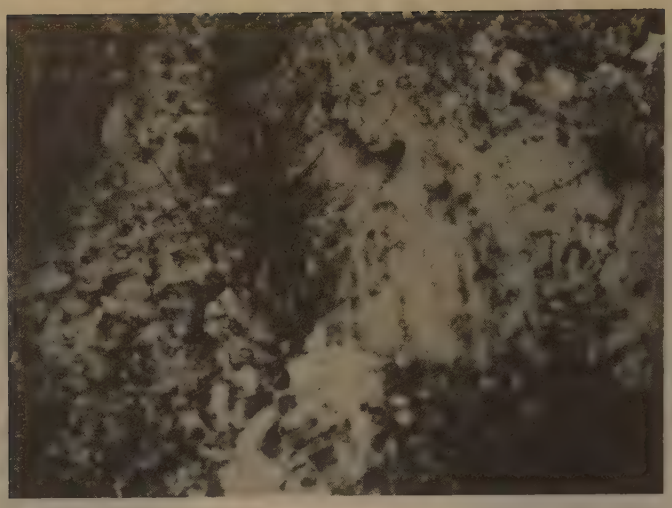
b X 5. 000

Fig. 41 a et b - Fracture "intergranules" - fer fritté 50 heures à 1250° C sous hydrogène.



X 7. 500

Fig. 42 - Même traitement que figure 41 a et b.

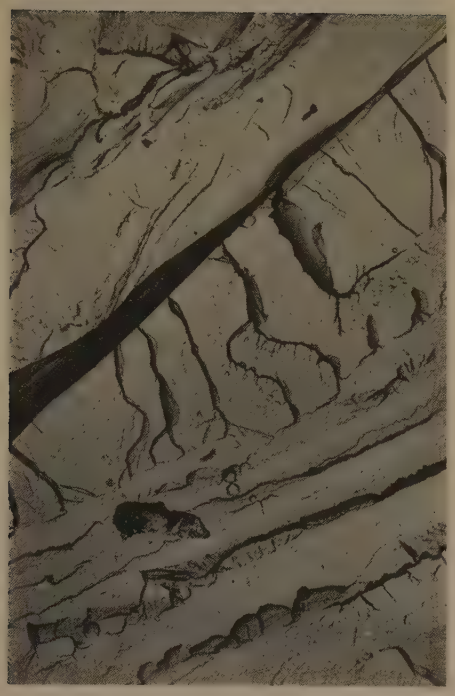


X 100

Fig. 43 - Aspect micrographique du cheminement de la fracture fer fritté 50 heures à 1250° C.

Précisément, c'est dans ce domaine de température, entre 1300 et 1380° C, que la courbe dilatométrique de la figure 40 montre un accroissement sensible de la vitesse de retrait ; on retrouve donc comme dans le cas des traitements en α, un parallélisme étroit entre les études de retrait des agglomérés de fer ex-carbonyle et l'étude de la fragilité de ces échantillons après traitement.

Ce phénomène de réaccélération du frittage en haut du domaine de température de γ est compatible avec l'hypothèse d'un mécanisme de densification en phase γ par autodiffusion en volume. En effet, le coefficient d'autodiffusion varie de 5.10^{-11} cm². sec^{-1} à 1175° C à $1,5.10^{-10}$ cm². sec^{-1} à 1300° C (cf. fig. 22), il y a donc eu une brusque reprise du frittage favorisée par cette brusque augmentation du coefficient de diffusion en volume.

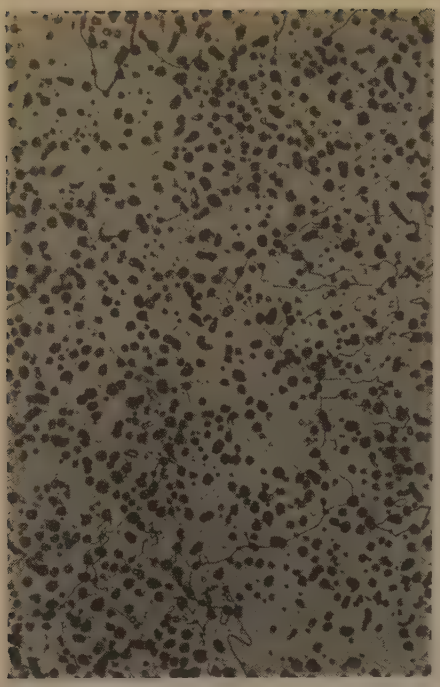


a X 5. 000

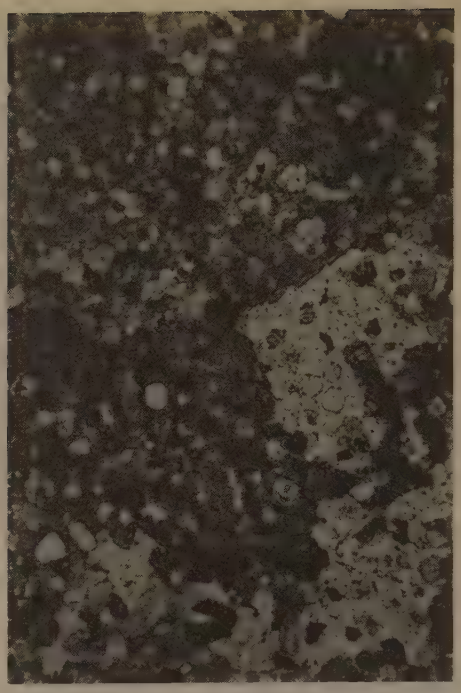
b X 5. 000

c X 5. 000

Fig. 44 a, b et c - Fracture transcristalline fer fritté 20 heures à 1300° C sous hydrogène.



a X 60



b X 130

Fig. 45 - Aspect micrographique - fer fritté 50 heures à 1250° C sous hydrogène.

a X 60

b X 60

Fig. 46 a et b - Aspect micrographique - fer fritté 20 heures à 1300° C.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS - CONCLUSION

5-1 ETUDE DU FRITTAGE EN PHASE α

L'ensemble des résultats exposés permet de présenter les considérations suivantes :

a) L'observation au microscope électronique des répliques des surfaces de rupture d'échantillons de fer ex-carbonyle frittés en phase α en condition isotherme, met en évidence deux types de fracture distincts : intercristalline et transcristalline, selon la durée du traitement thermique.

b) Le passage d'un type de rupture à l'autre peut être relié à la transition du premier au deuxième stade du frittage mis en évidence par Cizeron (1) lors d'une étude antérieure par dilatométrie isotherme. En effet il résulte de cette étude que :

- des ruptures à faciès intercristallins sont observées pour des échantillons ayant été frittés pendant des durées correspondant au premier stade du frittage isotherme,

- des ruptures à faciès transcristallins sont observées lorsque les durées de frittage excèdent nettement celle caractérisant le domaine de transition.

c) Les examens micrographiques révèlent que la porosité est localisée de préférence sur les contours de grains au début du frittage, puis au coeur des grains pour un traitement prolongé (d'une durée telle que l'on se trouve dans le deuxième stade du frittage). On peut donc supposer qu'il existe une relation entre le mode de rupture à basse température des compacts frittés, et la répartition de la porosité : la présence des pores sur les joints au début du frittage entraînerait une diminution locale de la résistance mécanique et faciliterait l'initiation puis la propagation de la rupture intercristalline.

Au contraire dans les stades plus avancés, les pores qui sont isolés en majorité au coeur, des cristaux sont autant de zones de moindre résistance et la rupture se propagerait de façon transcristalline en cheminant de préférence de pore à pore.

d) Dans le cas de fracture à caractère intercristallin l'examen des microfractographies obtenues montre que les surfaces de joints et les surfaces internes des pores présentent des microprofils dont la géométrie varie suivant la nature de l'atmosphère de frittage : le faciès strié, polygonal et très accentué dans le cas d'un recuit sous vide, devient moins accusé puis curviligne si l'on travaille sous hydrogène. Le nombre par unité de surface des striations et la hauteur des marches observées lorsqu'on utilise une atmosphère d'hydrogène sont d'autant plus faibles que le gaz est plus sec et la teneur en oxygène plus faible. Ces résultats peuvent s'interpréter si l'on admet que les striations sont dues à un phénomène de chimisorption de l'oxygène sous très faible pression, identique au phénomène observé par Moreau et Benard (36) sur les surfaces de fer poli.

De semblables striations ont aussi été observées dans les surfaces de rupture intercristallines du nickel massif (34). Nous avons pu mettre en évidence ce phénomène de chimisorption localisé sur les surfaces de joints et dans les pores du fer fritté. La densité des striations est en relation étroite avec la teneur en oxygène de l'atmosphère de frittage employée (54), puisque le nombre et l'importance de ces striations diminue si le taux d'oxygène présent dans cette atmosphère est abaissé. L'oxygène responsable de ces striations semble donc être localisé dans le gaz servant d'atmosphère de traitement et non en solution solide dans le métal de départ comme l'avancent Plateau et Al (34) dans le cas des stries observées dans des joints de grains de nickel.

On peut penser également que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage facilite la formation de ces stries. C'est en effet en présence du mélange H_2-H_2O appelé "mélange gazeux

oxydo-réducteur" par Bénard (40) que les tentatives faites pour étudier la chimisorption de l'oxygène ont été plus fructueuses. La vapeur d'eau permettrait la formation d'une couche chimisorbée selon la réaction :

$$H_2O_{gaz} + \text{surface de Me} \rightleftarrows H_{2gaz} + \text{complexe d'adsorption MeO}$$

La présence de ces stries permet de supposer une circulation intensive des gaz dans les joints de grains encore imparfaits des échantillons frittés, principalement au début du frittage.

e) La durée du premier stade du frittage dépend de la pureté de l'atmosphère utilisée. Ces résultats sont en accord avec les études dilatométriques antérieures de Cizeron (1). Cet auteur a en effet, établi que le frittage du fer en phase α suit une loi de la forme $L = Lo + kt^n$ avec n positif au début, (premier stade), et négatif en fin de frittage (deuxième stade). Rappelons que dans cette équation L est le retrait acquis par l'échantillon après une durée t de traitement isotherme.

	t°	870	
sous hydrogène	n 1/3	1/5	- 1/2
domaine α	Q 37 000	36 000	37 000
sous vide	n 1/5		- 1/2
domaine α	Q 46 000		42 000

L'équation $L = L_o + kt^n$ est valable aussi bien dans le cas de traitement sous hydrogène que sous vide, seules les valeurs de k diffèrent nettement suivant la nature de l'atmosphère utilisée. Des valeurs du coefficient k en fonction de la température, ont été déduites les énergies d'activation Q des mécanismes impliqués : les valeurs de Q sont systématiquement plus grandes dans le cas de frittages effectués sous vide (voir tableau) ; de plus le passage du premier au second stade de frittage est plus tardif pour le frittage sous vide. Pour justifier ces résultats Cizeron (1) avait émis l'hypothèse que les films d'oxyde superficiels localisés à la surface des granules de la poudre initiale pouvaient jouer un rôle de barrière de diffusion dans la mesure où ils n'étaient pas suffisamment éliminés par l'atmosphère de frittage. Ainsi, sous vide, la persistance certaine de ces films devait entraîner un ralentissement notable de la cinétique de densification.

Nous pensons avoir apporté une preuve expérimentale directe à l'appui de cette hypothèse en montrant que la présence d'oxygène se traduit par l'existence de striations non seulement sur les particules mais sur les surfaces des joints et des pores et dont la quantité est proportionnelle à la teneur en oxygène. Dans le cas de frittage sous vide, l'oxygène présent sous forme de couche chimisorbée n'est pas éliminé et contribue à former des striations très denses et très géométriques. Au contraire dans le cas du frittage sous hydrogène, ce gaz réduit plus ou moins complètement les films d'oxyde chimisorbé et il ne subsiste ensuite plus que des striations nettement moins nombreuses et à faciès curviligne. De plus, le rôle exercé par ces striations sur la cinétique de frittage est prouvé par le fait que le passage du premier au deuxième stade de frittage a lieu d'autant plus tôt que les taux d'oxygène dans l'atmosphère du four et, par là même dans le fritté sont plus faibles ; pour la température de 870° C considérée dans cette étude, les premières traces de fracture transcristalline apparaissent respectivement après :

- 7 heures de traitement dans le cas du frittage sous vide.
- 6 heures de traitement dans le cas du frittage sous hydrogène électrolytique (200 – 300 ppm O_2)
- 4 heures de traitement dans le cas du frittage sous hydrogène de haute pureté ($\simeq$ 5 ppm O_2)

Si donc les striations observées provoquent un ralentissement du frittage, on peut se demander de quelle façon elles interviennent sur les mécanismes de frittage. L'hypothèse la plus classique concernant la densification des frittés suppose que les pores sont autant de sources émettrices de lacunes cheminant ensuite en majeure partie vers les joints de grains dans lesquels elles sont soit absorbées in situ, soit drainées vers les surfaces libres. Le fait que les surfaces internes des pores soient striées peut ralentir plus ou moins notablement la vitesse d'émission des lacunes (52). D'autre part la formation d'un film d'oxygène chimisorbé, cause des striations, impliquant un abais-

sement de l'énergie de surface du pore, il en résulte parallèlement une diminution de l'énergie disponible pour sa contraction et son élimination.

De même, si les joints de grains comportent des stries on peut se demander si leur présence favorise ou s'oppose à la diffusion des lacunes ; on aurait tendance à croire plutôt à un effet accélérateur si on s'en tenait aux conclusions de Leymonie (53) ; cet auteur a en effet comparé les coefficients d'autodiffusion intercristalline et les énergies d'activation correspondantes, dans des fers de pureté différente : ses résultats montrent que si les énergies d'activation ne semblent pas influencées par la pureté, par contre les coefficients Dj (en fait les produits Djδ caractéristiques de la diffusion intercristalline) sont d'autant plus grands que le métal est impur. Cependant, il faut noter que les principales impuretés mises en cause étaient soit métalliques, soit du carbone, les teneurs en oxygène qui nous intéressent au premier chef n'étant pas précisées. Il est donc difficile de prendre parti sur le rôle des striations dans les joints, d'autant que l'on ne possède aucune donnée sur la nature et l'importance des liaisons qui peuvent exister entre les atomes d'oxygène adsorbé dans ces joints avec les atomes de fer appartenant à l'un ou l'autre des grains adjacents(*) et, que de plus les observations microfractographiques montrent que les striations sont rarement réparties de façon homogène sur la surface du joint.

f) Dans le cas des fractures transcristallines, les échantillons étudiés ont atteint le deuxième stade du frittage. Les études micrographiques ont révélé que les pores sont alors en majorité situés à l'intérieur des grains et sont autant d'amorces de fracture, les joints sont de plus devenus plus réguliers et rectilignes. Les faciès microfractographiques transcristallins du fer fritté cubique centré sont principalement caractérisés par la présence de rivières et il est fréquent de voir les rivières joindre deux pores ou un pore et un joint de grains.

La formation de ces rivières pourrait être expliquée ainsi : la direction de rupture n'est pas rigoureusement parallèle au plan de clivage et par suite saute d'un plan de clivage à un autre : il se forme ainsi des marches qui correspondent à la jonction de ces régions et dessinent un faisceau de rivières sur la cassure(**). C'est un trait caractéristique des fractures par clivage qui permet de les distinguer sans équivoque des fractures intercristallines (48) (49).

5-2 ETUDE DU FRITTAGE EN γ

Les résultats microfractographiques obtenus avec les échantillons frittés en γ sont plus complexes que dans le cas du frittage en α uniquement.

a) Si l'on considère le frittage en γ uniquement après un passage très rapide en α, c'est-à-dire juste le temps de la chauffe, il y a d'abord grossissement du grain au passage du point A_3. Le mécanisme prépondérant du frittage dans le bas du domaine γ est encore la diffusion en volume comme en α mais avec un très faible coefficient, par exemple $3,3.10^{-13}$ cm^2. sec^{-1} à 920° C (5) (6). La combinaison de ces deux faits résulte en un frittage très lent et l'on se trouve encore en présence des granules de la poudre de départ même après 48 heures de traitement à 930° C.

On demeure donc dans un état équivalent au premier stade du frittage : en présence de granules en contact sans joint entre eux ou avec quelques sous-joints. Cette absence de joint est la cause d'une densification très lente comme Kuczynski et Ichinose (13) l'ont démontré dans une étude du frittage à l'aide de billes de cuivre.

Les fractures des échantillons après refroidissement en α empruntent les contours de ces "granules". On peut, de ce fait, observer le grossissement de ces granules par agglomération de plusieurs granules en fonction de la durée du traitement.

On observe encore une structure "intergranules" et des faciès de fracture "intergranules" avec des échantillons traités à température aussi élevée que 1250° C même après 50 heures de frittage.

(*) On ne sait pas en effet si l'on peut définitivement comparer ces plans de joints à des surfaces et adopter les conclusions de Bénard pour ce cas particulier.

(**) Les pores au sein des grains sont autant de points faibles pour la propagation de la rupture et peuvent provoquer le saut de la rupture d'un plan de clivage à l'autre, ce qui expliquerait que les rivières relient souvent deux pores ou un joint et un pore.

b) D'autre part un frittage ultérieur en α après un frittage en γ est très lent et la fracture est "intergranules" même après un temps prolongé.

c) Par contre un écrouissage intermédiaire par recompression entre le traitement dans le domaine γ et le traitement en α permet un morcellement des grains grossiers α et ainsi la création de joints ou sous-joints nouveaux. On constate ainsi une reprise du frittage et les échantillons de fer présentent alors un type de rupture transcristalline classique. Ce phénomène de reprise du frittage grâce à une compression intermédiaire avait déjà été observé par Cizeron (1) et l'on retrouve dans ce cas un accord entre les études dilatométriques et les études microfractographiques. De plus, l'influence du nombre (ou longueur) de joints sur la cinétique de frittage est bien mise en évidence dans ce cas.

d) Si la température de frittage est élevée vers 1300° C ou au-dessus, le type de fracture devient transcristalline, on observe les faciès caractéristiques des fractures par clivage. L'état granulaire des échantillons traités en γ à plus basse température a disparu et le fer traité à 1300° C présente des joints lisses presque totalement dépourvus de pores.

Il ressort de ces observations qu'il existe une zone de température en γ à partir de laquelle il y a une accélération rapide de la densification. Il y aurait donc une zone de transition vers 1300° C. Ce phénomène avait déjà été remarqué par l'étude dilatométrique du retrait du fer en fonction de la température (fig 40). Cette courbe montre une diminution de vitesse de densification après passage du point A_3 jusqu'à environ 1300° C puis une accélération sensible de celle-ci jusqu'à la température du point A_4.

On sait que trois mécanismes sont prépondérants au cours du frittage en γ : les grains grossissent au passage du point A_3 (41) (45), la diffusion intercristalline augmente linéairement en fonction de la température (51), la diffusion en volume baisse d'abord puis augmente (5). Si ce dernier facteur devient prépondérant, il y aura une accélération de la vitesse de densification. Si l'on se réfère aux valeurs publiées (5) (6) les coefficients d'autodiffusion en volume sont $3,3.10^{-13}$ cm^2sec^{-1} à 920° C et $1,5.10^{-10} cm^2sec^{-1}$ à 1300° C ; le coefficient D doit donc augmenter 500 fois pour causer une reprise sensible de l'élimination de la porosité. Nous avons pu ainsi mettre en évidence une nouvelle fois le point de transition qui existe vers 1300° C, à l'aide de la microfractographie.

e) Il reste à considérer le cas du frittage en γ après un prétraitement initial en α. Au cours du traitement original en α les grains se sont formés et l'on sait que le fer présente soit une structure à petits grains avec de nombreux pores sur les joints si le traitement en α est court, soit une structure à gros grains avec quelques pores en leur centre si le traitement est long. Le type de rupture correspondant à ces structures, soit respectivement intercristallin dans le premier cas et transcristallin dans le second, n'est pas modifié après un traitement ultérieur en γ ou des traitements ultérieurs γ et α successifs.

Comme dans le cas du frittage dans le domaine α uniquement, on admet encore que les pores sont autant de zones fragiles et que leur concentration plus ou moins élevée sur les joints détermine le type de rupture.

L'examen micrographique permet en effet, dans ces deux derniers cas (c'est-à-dire prétraitement court ou long en α) de penser à une certaine hérédité structurale. Ainsi les pores nombreux sur les contours de grains, si le traitement en α est court, ancrent les joints au cours de leur déplacement dû à la transformation. Au contraire, si le prétraitement en α a été suffisamment long, il y a peu de pores sur les joints avant le passage du point A_3, les joints peuvent se déplacer plus librement ; les joints finaux observés en α ont donc pu se réorganiser plus librement et présenter un aspect rectiligne

On a donc bien constaté que le franchissement du point A_3 suivi d'un traitement dans le domaine des températures de γ ralentit considérablement l'évolution du frittage, et arrête même toute évolution possible en ce qui concerne la porosité du fer et son type de fragilité.

Le faible taux d'élimination de la porosité une fois le point A_3 franchi peut être expliqué par la variation du coefficient d'autodiffusion en volume et aux joints de grains. En effet Leymonie et Lacombe (44) (53) ont montré que le coefficient de diffusion en volume diminue alors brutalement de 10^2 $\left(\frac{D\ \alpha}{D\ \gamma} \simeq 10^2\right)$.

CONCLUSION

La microfractographie, principale méthode utilisée dans cette étude a permis de contribuer à l'étude des phénomènes mis en jeu au cours du frittage isotherme du fer-carbonyle. C'est ainsi que les principaux phénomènes suivants ont été mis en évidence :

I - FRITTAGE DANS LE DOMAINE DE TEMPERATURE α

Dans le cas du frittage dans le domaine de température α les principaux résultats acquis sont les suivants :

1-1 Deux modes distincts de rupture à basse température ont été mis en évidence suivant la durée du traitement. La fracture est intercristalline pour un temps de traitement correspondant au début du frittage lorsque la porosité est localisée préférentiellement aux contours de grains ; au contraire la fracture est transcristalline si les échantillons ont subi des traitements d'assez longue durée et que les pores sont alors répartis en majorité au sein des cristaux.

On peut donc considérer que les pores sont autant de zones de moindre résistance dans le matériau et que la rupture se propage de préférence de pore à pore.

1-2 Le changement de type de rupture correspond à la transition du premier au second stade du frittage du fer α mis en évidence antérieurement par étude dilatométrique du frittage du fer en condition isotherme.

1-3 La durée du premier stade de frittage varie en fonction de l'atmosphère utilisée : elle est plus courte sous hydrogène que sous vide, résultat en accord avec les essais dilatométriques et les valeurs des chaleurs d'activation de frittage correspondantes. De plus, dans le cas du frittage sous atmosphère d'hydrogène le frittage est d'autant plus rapide que la teneur en oxygène est plus faible.

1-4 Il a été possible d'observer les profils des plans de joints de grains dans le cas des fractures intercristallines et l'aspect des surfaces internes des pores dans les deux types de fracture. Ces surfaces présentent des striations dont le nombre et l'importance sont d'autant plus élevés que l'atmosphère de frittage est plus oxydée. On a attribué ces striations à un phénomène de chimisorption de l'oxygène présent. Les stries sur les plans de joints disparaissent en grande majorité si l'hydrogène utilisé en cours de frittage ne contient plus que quelques ppm d'oxygène.

La formation de ces films d'oxygène chimisorbé semble être en rapport avec le ralentissement du frittage observé lorsque le taux d'oxygène dans l'atmosphère de traitement croît. Ils forment en effet des barrières qui sont susceptibles de gêner l'élimination des lacunes hors des pores et probablement leur élimination ou cheminement dans les joints.

II - FRITTAGE DANS LE DOMAINE DE TEMPERATURE γ

Par suite de la variation importante des coefficients de diffusion en fonction de la température dans le domaine γ, on considère deux intervalles de température, c'est-à-dire de 910 à 1250° C et 1250 au point A_4 du fer.

2-1 Au-dessous de 1250° C

2-1-1 Frittage direct en γ

a) On savait que le frittage est très lent dans le bas du domaine γ. Les observations micro-fractographiques secondées par les examens micrographiques des ruptures ont permis de voir que les grains γ se sont formés au passage $\alpha \longrightarrow \gamma$, en englobant un certain nombre de granules primitifs de la poudre de départ. Les examens de tels échantillons aux R. X. ont confirmé ce résultat, la fracture est alors "intergranules". Ces observations permettent d'avancer que l'on se trouve ainsi dans le premier stade du frittage à savoir : la soudure des granules de départ. Cet état persiste encore dans le cas du frittage à 1250° C même après 50 heures.

b) De même un préfrittage en γ ralentit considérablement un frittage ultérieur dans le domaine α. On peut alors considérer que la grosseur des grains α et la diminution du nombre de joints ralentit le processus de densification par élimination des lacunes. En effet un morcellement des grains par écrouissage permet une reprise notable du frittage.

2-1-2 Préfrittage en α

Le passage du point de transformation A_3 après un traitement préliminaire en α ralentit considérablement la cinétique de frittage et par suite l'évolution de la porosité. Le type de fracture demeure celui qui correspond au traitement préalable en α.

2-2 A 1300° C environ

On constate qu'il existe un domaine de température au-delà duquel la cinétique de frittage est franchement accélérée en ce sens que disparaît l'état structural à granules observé dans le cas d'échantillons de fer traités dans le bas du domaine γ. On obtient un type de fracture à faciès classique transcristallin avec des échantillons ainsi frittés et refroidis en α.

Il semble donc qu'il y ait une zone de transition vers 1300° C. C'est précisément dans ce domaine de température que des études dilatométriques antérieures montraient un accroissement sensible de la vitesse de retrait.

En outre, il semble intéressant d'insister sur l'accord toujours satisfaisant entre les différents résultats obtenus dans cette étude du frittage du fer, aussi bien dans le domaine α ou γ, les observations micrographiques et les résultats des mesures dilatométriques au cours du frittage.

De plus, l'étude cinétique du frittage, appréciée dans notre cas par le temps de traitement nécessaire pour obtenir une fracture transcristalline, est en bon accord avec les valeurs des coefficients d'autodiffusion en fonction de la température.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. CIZERON Thèse Paris (1957)

(2) C. BIRCHENALL, R. MEHL J. Appl. Phys. 19, 217 (1948) et J. Metals 188, 144 (1950).

(3) F. S. BUFFINTON, L. D. BAKALAR, M. COHEN The Physics of Powder Metallurgy 99 (1951) Ed, Kingston.

(4) D. G. COLE, P. FELTHAM, E. GILLAM Proc. Phys. Soc. 67 série B 131 (1954).

(5) E. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER, G. CIZERON C. R. Acad. Sci. 254, 99-101 (1952).

(6) P. GUIRALDENQ Thèse Paris (1964 publiée dans Métaux - corr. Ind. n° 470 - 471 - 472 (1964).

(7) G. TAMMAN Z. anorg. chem. 180 (1930).

(8) G. A. GEACH, F. O. JONES Research 2, 493 (1949).

(9) B. H. ALEXANDER, R. W. BALUFFI Acta Met 5, 666 (1957).

(10) G. C. KUCZYNSKI J. appl. phys. 20, 1160 (1949).

(11) G. C. KUCZYNSKI Powder Metallurgy Conf. N. Y. (1960) Ed. Leszynski p. 11-30 Interscience Pub. N. Y.

(12) G. C. KUCZYNSKI Metal. Trans. Feb. 1949 p. 169-178.

(13) H. ICHINOSE, G. C. KUCZYNSKI Acta Met 10, 3, 209-213 (1962).

(14) F. N. RHINES, C. E. BIRCHENALL, L. A. HUGUES Trans. A. I. M. E. 188, 378-88 (1950).

(15) A. L. PRANATIS, L. SEIGLE Powder Metallurgy Conf. N. Y. (1960) Ed. Leszynski p. 53-73 Interscience Pub. N. Y.

(16) G. CIZERON C. R. 245 p. 2051-2054 (1957).

(17) ZAPLATINSKI Thèse université de Notre-Dame (1948).

(18) F. R. N. NABARRO Conf. 1948 Ed. phys. Soc. London p. 75 (1948).

(19) C. HERRING J. appl. phys. 21, 437 (1950).

(20) J. E. BURKE J. am. ceram. soc. 40, 80 (1957).

(21) G. CIZERON C. R. Acad. Sci. 244 3060-3063 (1958).

(22) R. L. COBLE, J. E. BURKE 4th International symposium on the reactivity of solids Amsterdam (1961) p. 38-51.

(23) R. MARGERAN, M. EUDIER Powder Met. Au tumn n° 12 p. 17-26 (1963).

(24) A. L. N. MANSOUR, J. WHITE Powder Met. Autumn n° 12 p. 108-121 (1963).

(25) B. FRANCOIS, R. DELMAS, R. CAILLAT, P. LACOMBE J. M. N. 15, n° 2 p. 105-110 (1965).

(26) R. L. COBLE J. Am. Ceram. soc. 45, 3, 123-127 (1962).

(27) Y. CARTERET, A. PORNEUF Symposium on the reactivity of Solids Amsterdam (1960).

(28 a) A. PORNEUF Thèse Paris (1960)

(28b) A.M. ROSS, J.L. WHITTON AECL 1563 (1962).

(29a) H. FRISBY, A. BISSON Communication personnelle

(29b) A. BISSON Thèse Paris 1965.

(30) G. CIZERON C.R. Acad. Sci. 244 3060-3063 (1958).

(31) L.W. WINKLER Berich, 21, 2843 (1888).

(32) R. AUBEAU, Mme J. REISS, L. CHAMPEIX, V. RAVNIK J. Mat. Nucl. 6, 3 (1962).

(33) Melle. C.P. LEBRUN, Melle. A. HUBER, P. LELONG Rev. Al. 281, 1-10 (1960).

(34) G. HENRY, J. PLATEAU, C. CRUSSARD Rev. Ni 1, 1-6 (1960).

(35) C. CRUSSARD, J. PLATEAU, G. HENRY Colloque de métallurgie Saclay (1960).

(36) J. BENARD, J. MOREAU, F. GRONLUND C.R. Acad. Sci. 246, 756 (1958) et Acta Met 10, 247 (1962).

(37) E.D. HONDROS, A.J.W. MOORE Acta. Met. 7, 7, 521-523 (1959) et id. 8, 9, 647-653 (1960).

(38) A. BERGHEZAN, A. FOURDEUX 4ème Colloque de Métallurgie Juin 1960 Ed. Presses Universitaires p. 127-147.

(39) H.H. HAUSNER Iron Steel Inst. Special report n° 58, 102-112 (1956) et SEP 154 (1958).

(40) J. BENARD, L'oxydation des métaux, Ed. Gautier-Villars (1962) p. 34.

(41) C. LEYMONIE, Melle. LEBRUN, G. CIZERON Journées d'automne (1964) Paris à paraître dans Rev. Met.

(42) F.S. BUFFINGTON, K. HIRANO, M. COHEN Acta Met. 5, p. 434 (1961).

(43) P. LACOMBE, P. GUIRALDENQ, C. LEYMONIE Proc. 2ème conf. U.N.E.S.C.O. emploi des radiotraceurs dans les sciences physiques et l'industrie.Copenhague, Sept. 1960.

(44) C. LEYMONIE Thèse Paris 1960.

(45) G. CIZERON, P. LACOMBE Rev. Met. L III, 11 p. 819-830 (1956).

(46) G. CIZERON, Mme J.S. MITITCH C.R. 242 p. 1177 (1956).

(47) Mme OXLEY, G.CIZERON C.R. Acad. Sci. 262, C, 7, 534-537 (1966).

(48) J. PLATEAU, G. HENRY, C. CRUSSARD Met. Cor. Ind. XXXIII n° 392 p. 141-162 (1958).

(49) J.M. BERRY GE 57-RL-1727 (1957).

(50) Mme M. OXLEY, G. CIZERON Int. J. of Powd. Met 1, 2, 15-27 (1965).

(51) G. CIZERON Mem. Sci. Rev. Met. 60, (3) 195-208 (1963).

(52) I. JENKINS Powder Met. 13, 7 p. 73 (1963).

(53) C. LEYMONIE, P. LACOMBE Mem. Sci. Rev. Met. 57, 285 (1960).

(54) Mme M. OXLEY, G. CIZERON C.R. 256, 3, 100-102 (1963).

Manuscrit reçu le 7.3.1966

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"FRITTAGE EN PRESENCE D'UNE PHASE LIQUIDE".

Vu et approuvé :
Paris, le 4 février 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 285
1966